Ana Ion

ANALIZE PRIN METODE ELECTROCHIMICE



Ars Docendi

ANALIZE PRIN METODE ELECTROCHIMICE

Coperta:
Ştefan Pârcălăbescu

Volum editat cu sprijinul financiar al Consiliului Naţional de Finanţare al Învăţământului Superior (Proiect CNFIS 183/2000-2002)

EDITURA ARS DOCENDI A UNIVERSITĂŢII DIN BUCUREŞTI
editură academică recunoscută de
Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice din Învăţământul Superior

Şos. Panduri 90, sector 5, Bucureşti
Tel./Fax: 021 410 25 75
E-mail: ars.docendi@chem.unibuc.ro
http://www.arsdocendi.ro

ISBN 973-558-046-2

Ana Ion

ANALIZE PRIN METODE ELECTROCHIMICE



Ars Docendi 2002

PREFAȚĂ

Lucrarea cuprinde un set de aplicații de laborator ale metodelor electrochimice de analiză. Metodele prezentate expun principiile analizei directe sau indirecte (titrări). Sunt expuse şi alte aplicații ale acestor metode, în special în determinarea constantelor termodinamice ale unor compuşi, ca de exemplu, constanta de ionizare a unui electrolit slab, constantele de aciditate ale unei specii cu caracter amfiprotic, punctul izoelectric al unui aminoacid, constanta de formare a unei combinații complexe.

Analiza directă este exemplificată prin metode relative, cum sunt metoda dreptei de etalonare sau metoda comparației. Titrările monitorizate prin măsurarea unei mărimi fizice, caracteristice unuia dintre participanții la reacția de titrare (analit, titrant sau produşi de reacție), evidențiază mai buna selectivitate a acestui tip de determinări şi, totodată, permit exemplificarea unor principii generale din chimia analitică.

Fiecare aplicație este structurată pe două secțiuni principale, care expun, pe de o parte, principiile metodei respective, iar pe de altă parte, oferă detalii asupra procedurii de lucru în realizarea analizei. La final lucrarea cuprinde câteva întrebări şi probleme, utile pentru aprofundarea unor noțiuni teoretice.

Pentru realizarea acestei lucrări s-au utilizat ca surse de informare două lucrări în domeniu, anume "Metode electrochimice în analiza chimică" (ediția a 2-a), autori Ana Ion şi F. G. Bănică (Editura Ars Docendi, 2002) şi, respectiv, , "Metode electrochimice de analiză. Partea I - Metode conductometrice, voltametrice şi coulometrice de analiză", autori F. G. Bănică, Elena Diacu, Ana Ion (Centrul de multiplicat al UPB, Bucureşti, 1997) .

CUPRINS

DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A pH-ULUI CU ELECTRODUL CU MEMBRANĂ DE STICLĂ

SCOPUL LUCRĂRII este de a prezenta aplicaţiile metodei potenţiometrice în determinări directe de pH, utilizând electrodul cu membrană de sticlă ca electrod indicator al ionilor hidroniu. Importanţa deosebită a lucrării rezultă şi din faptul că metoda potenţiometrică este practic metoda cea mai frecvent utilizată pentru determinarea pH-ului unei soluţii.

Secţiunile lucrării:

A. PRINCIPIUL METODEI

1. Introducere

Metodele potenţiometrice de analiză sunt metode electrochimice bazate pe determinarea tensiunii electromotoare a unei celule electrochimice (T.E.M.) în condiţii de echilibru, adică la o valoare practic nulă a curentului electric prin celulă.

Determinarea potenţiometrică a pH-ului presupune utilizarea unor **electrozi indicatori ai concentraţiei ionilor de hidroniu (senzori de pH).** Aceşti senzori se caracterizează prin faptul că în anumite condiţii prezintă un potenţial de electrod care se corelează liniar cu pH-ul soluţiei cu care se află în contact. Printre senzorii potenţiometrici pentru determinarea

Celula electrochimică:

- **electrod indicator**
- **electrod de referinţă**
- **proba**

pH-ului se numără: electrodul cu membrană de sticlă; electrodul de hidrogen; electrodul de chinhidronă; electrodul de stibiu.

2. Principiul de funcţionare a electrodului de sticlă

Electrodul cu membrană de sticlă funcţionează pe baza echilibrului proceselor de schimb ionic stabilite la interfaţa membrană/soluţie. Electrodul cu membrană de sticlă a fost primul (şi mult timp, singurul) electrod cu membrană, fiind adoptat în practica de laborator după 1930, şi denumit pe scurt "electrod de sticlă".

Hidratarea membranei de sticlă

Membrana de sticlă este higroscopică. Hidratarea se realizează prin menţinerea timp îndelungat (1 - 2 zile) a membranei în contact cu o soluţie apoasă slab acidă, rezultând astfel pe suprafaţa membranei un strat superficial puternic hidratat. Simultan, o parte din ionii de sodiu din stratul superficial vor fi substituiţi cu ioni de hidrogen, proveniţi din soluţie, printr-un proces de schimb ionic:

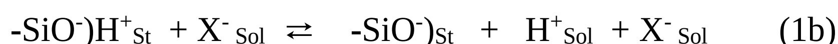


$$-SiO^{-})Na^{+}_{St} + H^{+}_{Sol} \rightleftarrows -SiO^{-})H^{+}_{St} + Na^{+}_{Sol} \qquad (1a)$$

Constanta de echilibru a acestui proces este atât de mare încât practic suprafaţa membranei de sticlă constă dintr-un gel de acid silicic. Grosimea acestui strat este de ordinul 10^{-4} mm. În interiorul membranei structura sticlei nu se modifică în urma contactului cu soluţia.

Echilibre de schimb ionic la interfaţa membrană/soluţie

Atunci când membrana de sticlă se imersează într-o soluţie, la nivelul celor două interfeţe membrană/soluţie au loc procese de schimb ionic, care pot fi exprimate prin echilibrele:



$$-SiO^{-})H^{+}_{St} + X^{-}_{Sol} \rightleftarrows -SiO^{-})_{St} + H^{+}_{Sol} + X^{-}_{Sol} \qquad (1b)$$

Procesul de mai sus determină apariţia unui exces de grupări anionice pe fiecare faţă a membranei, deci a unor sarcini negative (Fig. 1). Cantitatea de electricitate astfel acumulată depinde de concentraţia ionilor de hidrogen în soluţie. Cu cât aceasta este mai mică, cu atât va fi mai mare numărul de grupări negative în stratul superficial al membranei.

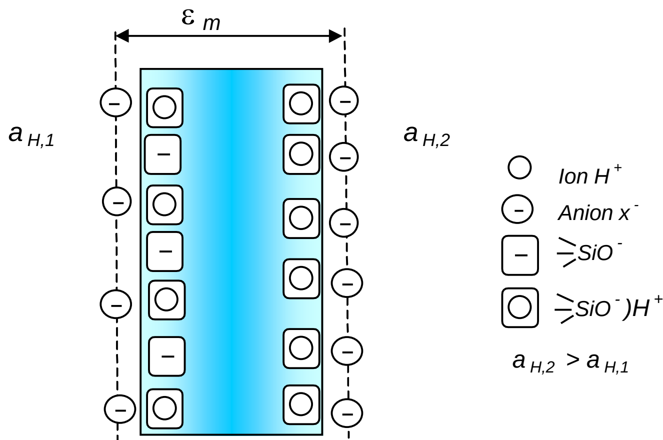


Fig. 1 - Separarea sarcinilor electrice la interfaţa membrană - soluţie.

Rezultă, aşadar, că densitatea de sarcini electrice în stratul superficial al membranei este determinată de pH-ul soluţiei cu care aceasta este în contact. Pentru a utiliza în scopuri practice această proprietate, se recurge la măsurarea diferenţei de potenţial electric între cele două feţe ale membranei, cu condiţia ca acestea să fie în contact cu soluţii diferite. Diferenţa de potenţial astfel determinată se numeşte "**potenţial de membrană**", notat ε_m. Potenţialul de membrană se exprimă prin relaţia:

Potenţialul de membrană, ε_m

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{as} + 2{,}303\frac{RT}{F}\log\frac{a_{H,1}}{a_{H,2}} \qquad (2)$$

R - constanta gazului ideal
F - constanta Faraday
T - temperatura în Kelvin

şi indică faptul că potenţialul de membrană depinde de activitatea ionilor de hidroniu din soluţiile celor două compartimente ale celulei, cu care membrana vine în contact ($a_{H,1}$ şi $a_{H,2}$).

Termenul ε_{as} din relaţia (2) poartă numele de **potenţial de asimetrie** şi reprezintă potenţialul de membrană înregistrat atunci când cele două soluţii, cu care membrana se află în contact, au compoziţii identice ($a_{H,1}$ = $a_{H,2}$). Potenţialul de asimetrie reflectă diferenţele de structură între cele două feţe ale membranei şi variază lent în timp, fiind o sursă de erori în determinările potenţiometrice de pH cu electrod de sticlă. Pentru a elimina această sursă de erori se recurge la etalonări

Potenţialul de asimetrie, ε_{as}

şi verificări frecvente, cu ajutorul unor soluţii standard având pH-ul cunoscut cu exactitate.

Pentru a măsura potenţialul de membrană, se introduce în fiecare din cele două soluţii cu care se află în contact membrana câte un electrod de referinţă (ER1 şi ER2) iar aceştia se conectează la un instrument pentru măsurarea tensiunii electrice.

Electrodul de sticlă - alcătuire

Pentru a determina activitatea ionilor de hidroniu dintr-o probă (de exemplu $a_{H,1}$ în relaţia (2)), este necesar ca cea de a doua soluţie, cu care membrana se află în contact, să aibă pH constant (de exemplu $a_{H,2}$ = constant).

Principiul constructiv al unui electrod cu membrană de sticlă este prezentat în Fig. 2. Componentele sale principale sunt:

- Membrana de sticlă (1)
- Electrodul de referinţă intern (2). Potenţialul său este constant şi va fi notat în continuare $\varepsilon_{ref,2}$.
- Soluţia internă (3) cu pH constant şi tărie ionică constantă (a_{H2} = constant). Dacă electrodul de referinţă inclus în electrodul cu membrană este electrodul Ag|AgCl|Cl^- (*c*), atunci soluţia internă este o soluţie de KCl saturată cu AgCl.

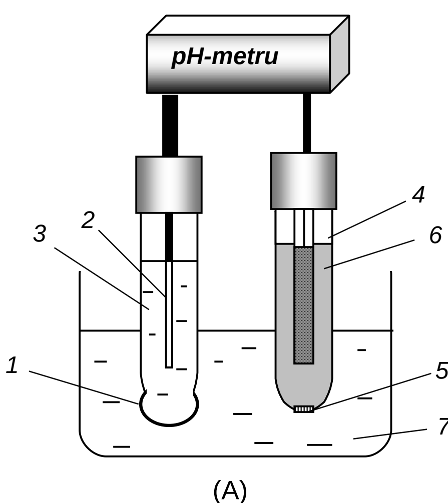
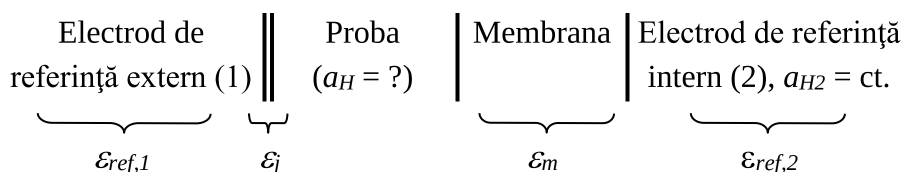


Fig. 2 - Instalaţia experimentală utilizată în determinarea potenţiometrică a pH-ului. (1) Membrana de sticlă; (2) electrod de referinţă intern; (3) soluţia internă a electrodului de

sticlă (pH = constant, a_{Cl} = constant); (4) electrod de referinţă extern; (5) joncţiune; (6) soluţie KCl; (7) proba.

3. Celula electrochimică

Celula electrochimică utilizată în determinarea potenţiometrică a pH-ului este prezentată în Fig. 2. Această celulă se poate reprezenta în mod simplicat astfel:



în care s-au introdus notaţiile:
- $\varepsilon_{ref,1}$ - potenţialul electrodului de referinţă extern;
- ε_j - potenţialul de joncţiune;
- ε_m - potenţialul de membrană;
- $\varepsilon_{ref,2}$ - potenţialul electrodului de referinţă intern.

T.E.M. a celulei se exprimă prin termenii:

Tensiunea electromotoare a celulei
ε_{cel}

$$\varepsilon_{cel} = k' + 2,303\frac{RT}{F}\log a_H + \varepsilon_{as} + \varepsilon_j \qquad (3)$$

în care termenul *k'* include mărimile constante ($\varepsilon_{ref,1}$, $\varepsilon_{ref,2}$, $a_{H,2}$) iar a_H este activitatea ionului H^+ în probă.

În condiţiile în care potenţialul de joncţiune nu variază în cursul determinărilor iar potenţialul de asimetrie a fost corectat în etapa de etalonare, relaţia (3) se poate rescrie în forma:

$$\varepsilon_{cel} = k + 2,303\frac{RT}{F}\log a_H \qquad (4)$$

Reamintim că pH-ul unei soluţii se defineşte prin relaţia:

$$pH = -\log a_H = -\log\left(f_H[H^+]\right)$$

$pH = -\log a_H$

în care mărimea a_H desemnează activitatea iar mărimea f_H reprezintă coeficientul de activitate al ionului de hidroniu. Se

observă că T.E.M. este o funcţie liniară de pH, panta având valoare negativă:

Corelaţia ε_{cel} - pH

$$\varepsilon_{cel} = k - 2{,}303\frac{RT}{F}\cdot pH \qquad (5)$$

Relaţia (5) este **funcţia de etalonare în determinările potenţiometrice de pH** cu electrodul de sticlă.

Sensibilitatea teoretică (ideală) a electrodului se defineşte astfel:

Sensibilitatea (panta) electrodului

$$S_t = \frac{\Delta\varepsilon_{cel}}{\Delta pH} = -2{,}303\frac{RT}{F} \qquad (6)$$

Sensibilitatea electrodului depinde de temperatură, având valoarea de - 0,059 V/unitate de pH la 25°C.

Majoritatea electrozilor prezintă abateri de la comportarea ideală, motiv pentru care se defineşte **sensibilitatea reală** a unui electrod. Aceasta se corelează cu sensibilitatea teoretică prin intermediul coeficientului ***s*** (***s*** > 0,95), care exprimă abaterea electrodului de la funcţionarea ideală:

s **: 0,95 - 1,00**

$$S = S_t \cdot \boldsymbol{s} \qquad (7)$$

În concluzie, funcţia de etalonare a electrodului cu membrană de sticlă se formulează astfel:

Funcţia de etalonare în determinarea potenţiometrică a pH-ului

$$\varepsilon_{cel} = k + S\cdot pH \qquad (8)$$

4. Măsurarea pH-ului cu ajutorul pH-metrului

Măsurarea pH-ului unei soluţii, utilizând ca electrod indicator electrodul cu membrană de sticlă, se realizează cu ajutorul instrumentelor numite **pH-metre**. Aceste instrumente sunt milivoltmetre de mare precizie (precizie de cel puţin ± 0,001 V), a căror scală este gradată în unităţi de pH, ca urmare a corelaţiei liniare dintre pH şi T.E.M. a celulei:

$$pH_{indicat} = a + b\varepsilon_{cel} \qquad (9)$$

a şi b sunt parametri reglabili ai pH-metrului.

Funcţia de etalonare a electrodului cu membrană de sticlă este de tipul (8), $\varepsilon_{cel} = k + SpH$, şi se rescrie în forma:

$$pH_{proba} = a' + b'\varepsilon_{cel} \qquad (10)$$

în care *a' = -k / S* şi *b' = 1/ S* sunt parametrii celulei cu electrod de sticlă.

Etalonarea pH-metrului presupune reglarea mărimilor *a* şi *b* astfel încât să fie îndeplinite condiţiile: *a = a'* şi *b = b'*. În acest scop se utilizează două soluţii standard de pH.

Etalonarea pH-metrului

Prima soluţie standard se alege astfel încât pH-ul său să fie cât mai apropiat de pH-ul soluţiei interne a electrodului de sticlă. Se reglează parametrul *a* până când valoarea indicată de instrument este pH-ul soluţiei standard (**reglaj de asimetrie**).

1. Reglaj de asimetrie

Corectarea parametrului *b* se face în raport cu o a doua soluţie standard de pH (**reglaj de pantă**).

2. Reglaj de pantă

După etalonare se poate efectua determinarea rapidă şi precisă a pH-ului unui mare număr de probe fãra a fi necesară recalibrarea frecventă a pH-metrului. Totuşi, datorită modificării lente în timp a unor parametri, cum ar fi potenţialul de asimetrie, este recomandabil să se verifice zilnic instrumentul cu ajutorul unor soluţii etalon şi să se repete, la nevoie, etalonarea.

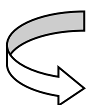
O atenţie specială trebuie acordată temperaturii de lucru. Este indicat ca temperatura probei să fie egală cu cea a soluţiilor etalon. În plus, trebuie să se ţină seama de faptul că pH-ul unei soluţii standard este uşor dependent de temperatură, abaterile fiind tabelate în lucrări de specialitate. Dacă există diferenţe mari între temperatura probei şi cea a soluţiilor standard, se poate recurge la corecţii, efectuate cu ajutorul unor reglaje speciale, cu care este prevăzut pH-metrul.

În Tabelul 1 sunt indicate o serie de substanţe **standard de pH** şi concentraţiile molale (m) ale soluţiilor ce trebuie preparate în mod riguros, astfel ca pH-ul acestora să aibă valoarea indicată în tabel.

Standarde de pH, conform NIST (National Institute of Standards and Technology)

Tabelul 1 – Standarde de pH.

Nr. crt.	*Substanţa*	*Concentraţia, m (mol solut/ kg H_2O)*	*pH_S la 25°C*
1	Tartrat acid de potasiu ($C_4H_5O_6K$)	sol. saturată	3,557
2	Citrat biacid de potasiu ($C_6H_7O_7K$)	0,05	3,776
3	Ftalat acid de potasiu ($C_8H_5O_4K$)	0,05	4,008
4	KH_2PO_4 /Na_2HPO_4	0,025 + 0,025	6,865
5	KH_2PO_4 /Na_2HPO_4	0,008695 +0,03043	7,413
6	$Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$	0,01	9,180
7	$NaHCO_3$ /Na_2CO_3	0,025 + 0,025	10,012

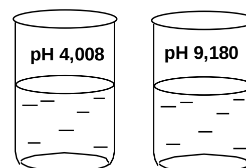


5. Caracteristicile electrodului de sticlă

1) Domeniul de răspuns liniar este în general situat între pH 1 şi 11. În afara acestui domeniu de pH determinările sunt afectate de erori. Pentru măsurători în afara acestui domeniu se poate recurge la electrodul de hidrogen.
2) Sensibilitatea electrodului de sticlă este teoretic exprimată prin relaţia (6). Sensibilitatea reală (*S*) defineşte expresia funcţiei de etalonare (relaţia 8). Sensibilitatea depinde de temperatură, ceea ce solicită controlul temperaturii atât în etapa de etalonare, cât şi în etapa de măsurare a pH-ului.
3) Precizia determinărilor de pH este în jur de ± 0,01 unităţi de pH. Precizia acceptată în determinări uzuale este ± 0,1 unităţi de pH.
4) Rezistenţa mecanică şi electrică a membranei. Membrana este confecţionată din sticlă subţire, având grosimea sub 1 mm, ceea ce determină o slabă rezistenţă mecanică şi impune manipularea extrem de atentă a electrodului. Rezistenţa electrică a membranei este mare (peste 10^8 Ω), motiv pentru

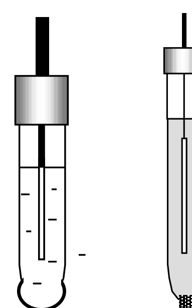
care instrumentul utilizat la măsurarea T.E.M. trebuie să aibă o rezistenţă internă de ordinul 10^{14} –10^{16} Ω.

B. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

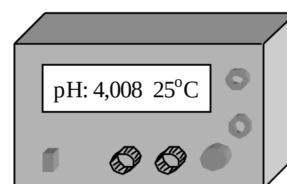


Reactivi şi ustensile

- Standarde de pH (soluţiile 3 şi 6 din Tabelul 1)
- Pahare Berzelius 150 ml (3)
- Electrod de sticlă
- Electrod de referinţă (electrod de calomel saturat sau argint/clorură de argint)
- pH-metru

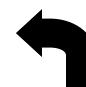


Mod de lucru



1. Se pregătesc cele două soluţii standard de pH necesare pentru calibrarea pH-metrului.
2. Electrodul de sticlă şi electrodul de referinţă se spală cu apă distilată, evitând atingerea membranei de sticlă cu vârful pisetei. Se usucă prin tamponare cu hârtia de filtru şi se introduc în paharul care conţine primul standard de pH (soluţia standard 3 din Tabelul 1).

ATENŢIE! Se solicită atenţie deosebită în manevrarea electrozilor! Electrozii nu se răstoarnă şi nu se deplasează de la masa de lucru!



3. Se constituie celula electrochimică conform modelului din Fig. 2.
4. Se respectă instrucţiunile asistentului în utilizarea pH-metrului.
5. După stabilizarea indicaţiei pH-metrului se ajustează valoarea indicată la valoarea de pH corespunzătoare standardului utilizat (pH = 4,008 la 25°C) prin manevrarea butonului care realizează reglajul de asimetrie.

6. Se reface celula electrochimică reluând paşii 2-4, utilizând ca standard de pH soluţia 6 din Tabelul 1.
7. După stabilizarea indicaţiei pH-metrului se ajustează valoarea indicată la valoarea de pH corespunzătoare standardului utilizat (pH = 9,18 la 25°C), prin manevrarea butonului care realizează reglajul de pantă.
8. Se verifică corectitudinea etalonării (etapă opţională) cu ajutorul unui alt standard de pH.
9. Pentru determinarea pH-ului unei probe necunoscute electrozii se spală cu apă distilată, se usucă prin tamponare cu hârtia de filtru şi se introduc în paharul care conţine proba.
10. După stabilizarea indicaţiei se citeşte valoarea pH-ului afişată pe ecranul pH-metrului.
11. Rezultatele se prezintă sub forma unui tabel realizat după modelul de mai jos:

Prezentarea rezultatelor experimentale

Soluţie	*pH*
Standard 1	
Standard 2	
Standard 3	
Probă	

ANALIZA UNEI PROBE DE ACID ACETIC PRIN TITRARE POTENŢIOMETRICĂ DE NEUTRALIZARE

SCOPUL LUCRĂRII este de a determina cantitatea de acid acetic dintr-o probã prin titrare potenţiometricã acido-bazicã. Se va înregistra curba de titrare, evidenţiindu-se diverse modalităţi de determinare a volumului de echivalenţã.

Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPIUL METODEI
   1.1. Caracteristici generale ale analizei indirecte
   1.2. Curba de titrare potenţiometrică
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

ANEXA 1 - Descrierea electrodului de chinhidronã

ANEXA 2 - Procedee de determinare a volumului de echivalenţã

1. PRINCIPIUL METODEI

1.1. Caracteristici generale ale analizei indirecte

Metoda potenţiometrică se poate aplica atât în determinări analitice directe cât şi în determinări indirecte. **În varianta indirectă metoda potenţiometrică se utilizează pentru a urmări desfăşurarea unei reacţii de titrare, care poate fi o reacţie de neutralizare, de precipitare, de complexare sau redox.**

Reacţia de titrare

Principiile cunoscute din volumetria clasică se aplică şi în cazul determinărilor titrimetrice prin metode instrumentale. Astfel, reacţia de titrare trebuie să fie stoechiometrică, să se desfăşoare rapid şi complet, fără a fi

însoţită de reacţii secundare. Titrantul se adaugă în soluţia analitului în incremente mici cu ajutorul biuretei. În cazul în care titrarea se realizează printr-o metodă instrumentală, după fiecare adaos soluţia analitului se omogenizează prin agitare după care se măsoară o anumită proprietate (semnalul analitic, y) a analitului sau a altui participant la reacţia de titrare (titrant, produs de reacţie) cu ajutorul instrumentului analitic. Setul de date obţinute sub forma semnal analitic - volum de titrant adăugat probei se reprezintă grafic, rezultând **curba de titrare**, y - V_a.

Curba de titrare: y - V_a

Punctul de echivalenţă este momentul când în probă s-a adăugat acel volum din soluţia titrantului care conţine o cantitate de reactiv echivalentă cu cantitatea de analit din probă, în conformitate cu reacţia de titrare. În cazul metodelor instrumentale condiţiile de lucru se aleg astfel încât curba de titrare să prezinte un punct caracteristic, uşor de evidenţiat, corespunzător punctului de echivalenţă. Acesta va indica **volumul de echivalenţă**.

Volumul de echivalenţă: V_e

Cantitatea de analit se calculează cu ajutorul funcţiei de etalonare cunoscute din volumetria clasică, dedusă pe baza principiilor stoechiometriei:

Funcţia de etalonare în analiza volumetrică

$$m = V_e \cdot c_T \cdot \frac{a}{t} \cdot M_A \qquad (2)$$

în care a este coeficientul stoechiometric al analitului în reacţia de titrare, t este coeficientul stoechiometric al titrantului în reacţia de titrare, c_T este concentraţia molară a reactivului de titrare (în $mol \cdot l^{-1}$), M_A este masa molară a analitului şi V_e este volumul de echivalenţă (exprimat în relaţia (2) în l).

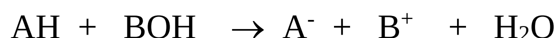
Se remarcă faptul că valorile semnalului analitic (y) nu intervin în calculul cantităţii de substanţă, m, ceea ce justifică atributul "indirect" conferit acestor procedee.

Semnalul analitic poate fi selectat astfel încât să depindă de concentraţia uneia sau a mai multor specii implicate în reacţia de titrare (analit, titrant sau produşi de reacţie).

Pentru a defini cât mai corect punctul de echivalenţă este necesară înregistrarea unui număr cât mai mare de puncte experimentale, ceea ce face ca metoda să fie destul de laborioasă. Durata analizei se reduce considerabil atunci când se utilizează instrumentaţie de laborator automatizată, cum ar fi titratoarele automate.

1.2. Curba de titrare potenţiometrică

Se consideră reacţia de titrare a unui acid slab, HA (de exemplu acid acetic) cu o bază tare, BOH (de exemplu NaOH):



$$AH + BOH \rightarrow A^- + B^+ + H_2O$$

Curba de titrare:
pH - V_a

Curba de titrare, reprezentată în forma pH - volum de titrant adăugat (V_a) poate fi trasată experimental, punct cu punct, dacă există posibilitatea de a determina pH-ul soluţiei (sau o mărime proporţională cu pH-ul) după fiecare adaos de reactiv de titrare.

Celula electrochimică

Măsurarea potenţiometrică a pH-ului unei soluţii implică măsurarea T.E.M. a unei celule electrochimice constituite din:

- electrod indicator al ionului hidroniu
- electrod de referinţă;
- proba menţinută sub agitare continuă, uniformă.

Tensiunea electromotoare a celulei, ε_{cel}

Tensiunea electromotoare (T.E.M) a celulei electrochimice de mai sus (exprimată in volţi) este dată de expresia:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} \qquad (3)$$

Deoarece potenţialul electrodului de referinţă, ε_{ref}, este constant iar pentru un electrod indicator al ionilor hidroniu funcţia de etalonare are expresia generală:

$$\varepsilon_{ind} = k + \frac{RT}{F} ln[H_3O^+] \qquad (4)$$

în care k este o mărime constantă, specifică electrodului, rezultă următoarea expresie a T.E.M. a celulei electrochimice:

$$\varepsilon_{cel} = k' - 2,303\frac{RT}{F} log[H_3O^+] \qquad (5)$$

Constanta k' include şi potenţialul electrodului de referinţă. Expresia (5) capătă următoarea formă la 25°C:

$$\varepsilon_{cel} = k' - 0,05916pH \qquad (6)$$

$\varepsilon_{cel} - pH$

Titrarea analitului este însoţită de modificarea concentraţiei ionilor de hidroniu din soluţie, iar acest fapt se poate pune în evidenţă prin măsurători de T.E.M. pentru celula electrochimică descrisă mai sus.

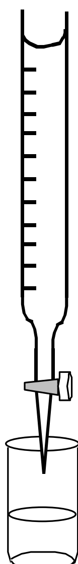
Curba de titrare: ε_{cel} - V_a

Curba de titrare va fi descrisă astfel prin setul de date ε_{cel} - V_a. Atunci când scala instrumentului este gradată direct în unităţi de pH, curba de titrare se va reprezenta direct în coordonate pH - V_a.

Curba de titrare are formă sigmoidală şi prezintă un salt de câteva unităţi de pH în jurul echivalenţei. Determinarea volumului de echivalenţă pe baza datelor obţinute prin titrare potenţiometrică se poate face prin diverse căi, cum ar fi:

Metode de măsurare a volumului de echivalenţă

- Metoda grafică (metoda tangentelor) descrisă în Fig. 1, Anexa 2.
- Derivatizarea curbei sub forma primei derivate $\Delta pH/\Delta V$ - V şi a derivatei secunde $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ - V (Fig. 2, Anexa 2)
- Liniarizare prin metoda diagramei Gran (detalii în lucrarea *"Metode electrochimice în analiza chimică"*, autori Ana Ion şi F. G. Bănică, Editura Ars Docendi, Bucureşti, 2002).

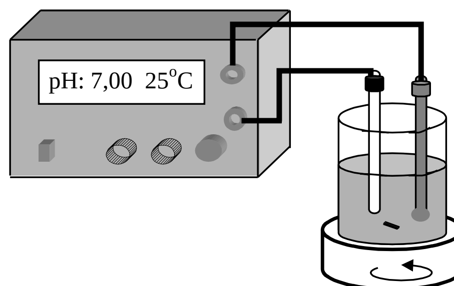


2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi, ustensile şi aparatură

- Soluţie standard de reactiv de titrare (NaOH 0,1 mol/l);
- Biuretă de 25 ml;
- Pahar Berzelius pentru titrare (150 - 200 ml, formă înaltă);
- Electrod cu membrană de sticlă;
- Electrod de referinţă;
- Bară magnetică pentru omogenizarea soluţiei;

- Agitator magnetic;
- Milivoltmetru (pH-metru).



Mod de lucru

- Proba, conţinând o cantitate necunoscută de acid acetic, se diluează cu apă distilată la un volum de circa 50 ml, astfel încât electrozii să se afle în contact cu soluţia.
- Cei doi electrozi se spală cu apă distilată şi se imersează în paharul cu proba, astfel încât să se asigure contactul membranei şi a joncţiunii cu soluţia iar bara magnetică să nu atingă corpul electrozilor.
- Se conectează cei doi electrozi la instrumentul de măsură (pH-metru) şi se porneşte agitarea soluţiei (viteză moderată).
- Se citeşte valoarea iniţială a semnalului analitic (T.E.M. sau pH).
- Se titrează proba cu o soluţie standard de NaOH, adăugând titrantul în incremente de 0,2 ml. După fiecare adaos se aşteaptă un timp pentru omogenizarea soluţiei, după care se citeşte indicaţia aparatului de măsură.
- După înregistrarea saltului de valori a semnalului analitic în jurul echivalenţei se continuă titrarea, adăugând suplimentar 2 - 3 ml soluţie titrant.
- Rezultatele se trec într-un tabel de tipul următor.

pH - V_a

Tabelul 1 - Date obţinute la titrarea potenţiometrică a acidului acetic.

V_a, ml NaOH 0,1 mol/l	*pH*	*ΔpH/ΔV* *	*$Δ^2pH/ΔV^2$**
0			
0,2			
0,4			
...			

* Prelucrarea curbei de titrare prin trasarea celor două derivate se realizează la indicaţia asistentului de laborator

Prelucrarea datelor experimentale

- Cu ajutorul datelor experimentale se trasează curba de titrare în coordonate *pH* - V_a, conform modelului de reprezentare din Fig. 1. La indicaţia asistentului se trasează şi curbele derivate.

Cantitatea de acid acetic din probă:

- Se determină grafic volumul de echivalenţă (V_e, ml) şi se calculează cantitatea de acid acetic din probă cu ajutorul unei relaţii derivate din relaţia (2):

$$m = V_e \cdot 10^{-3} c_{NaOH} 60$$

Calculul erorilor:
- **eroarea absolută**
- **eroarea relativă**

- Se va face o apreciere a acurateţii analizei prin calculul erorii absolute (ε_a) şi a erorii relative (ε_r *%):*

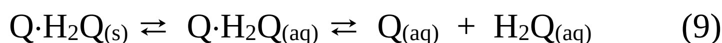
$$\varepsilon_a = \mu - m \qquad (7)$$

$$\varepsilon_r(\%) = \frac{\mu - m}{\mu} 100 \qquad (8)$$

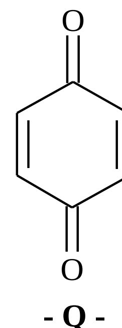
în care μ este cantitatea de analit din proba analizată (se solicită această valoare asistentului) iar *m* este cantitatea de acid determinată experimental.

ANEXA 1 - Descrierea electrodului de chinhidronă

Electrodul de chinhidronă constă dintr-un fir de Pt sau Au imersat în proba de analizat în care s-au introdus câteva cristale de chinhidronă (amestec echimolecular de chinonă (Q) şi hidrochinonă (H_2Q)). La dizolvare se stabilesc echilibrele:

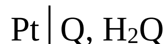


$$Q \cdot H_2Q_{(s)} \rightleftarrows Q \cdot H_2Q_{(aq)} \rightleftarrows Q_{(aq)} + H_2Q_{(aq)} \qquad (9)$$



- Q -

Acest electrod se reprezintă schematic astfel:



$$Pt \,|\, Q, H_2Q$$

Reducerea chinonei conduce la dianionul Q^{2-}:



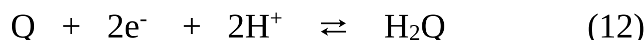
$$Q + 2e^- \rightleftarrows Q^{2-} \qquad (10)$$

În prezenţa ionilor H^+, forma Q^{2-} poate participa la echilibrul acido-bazic de mai jos:



$$Q^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2Q \qquad (11)$$

Prin însumarea ecuaţiilor chimice (11) şi (12) rezultă reacţia totală:



$$Q + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows H_2Q \qquad (12)$$

Potenţialul de electrod va fi determinat de cuplul redox Q/H_2Q, conform relaţiei:

$$\varepsilon_{ind} = \varepsilon_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} \qquad (13)$$

Concentraţiile speciilor Q şi H_2Q se pot considera constante, dată fiind solubilitatea lor redusă, în condiţiile în care disocierea acido-bazică a hidrochinonei nu este importantă (pH < 8). Ca urmare, relaţia (13) se poate rescrie într-o nouă formă prin regruparea tuturor mărimilor constante într-un singur termen, *k*:

$$\varepsilon_{ind} = k + 2{,}303 \frac{RT}{F} log a_{H^+} \qquad (14)$$

sau:

$$\varepsilon_{ind} = k - b \cdot pH \qquad (15)$$

Această ultimă relaţie indică faptul că potenţialul electrodului metalic redox se corelează cu concentraţia ionilor hidroniu din probă. Factorul *b* este 0,0592 V la 25º C şi reprezintă sensibilitatea electrodului de chinhidronă.

Electrodul de chinhidronă funcţionează ca senzor de pH în domeniul de pH 2 – 8. La pH > 8 sau în medii cu tăria ionică ridicată determinările sunt afectate de erori (eroare alcalină, respectiv salină). Electrodul de chinhidronă se poate utiliza în medii oxidante deoarece chinhidrona este un agent reducător slab.

ANEXA 2 - Procedee de determinare a volumului de echivalenţã

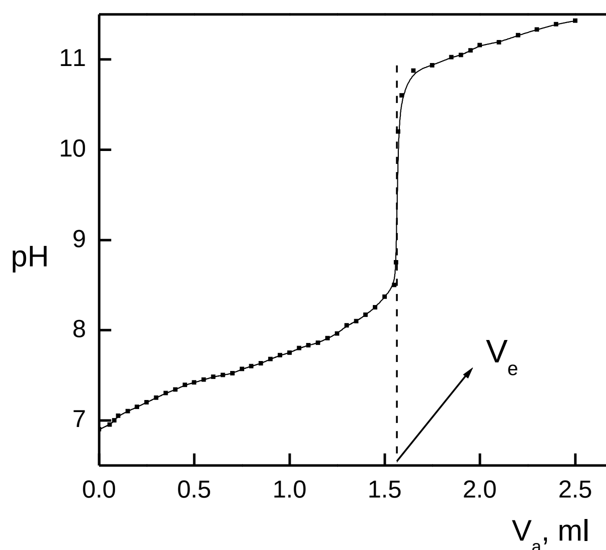


Fig. 1A - Curba de titrare *pH* - V_a. Dacă saltul de pH din jurul echivalenţei este brusc şi practic vertical, volumul de echivalenţă se află în punctul de intersecţie a perpendicularei coborâte pe axa V_a pe direcţia saltului.

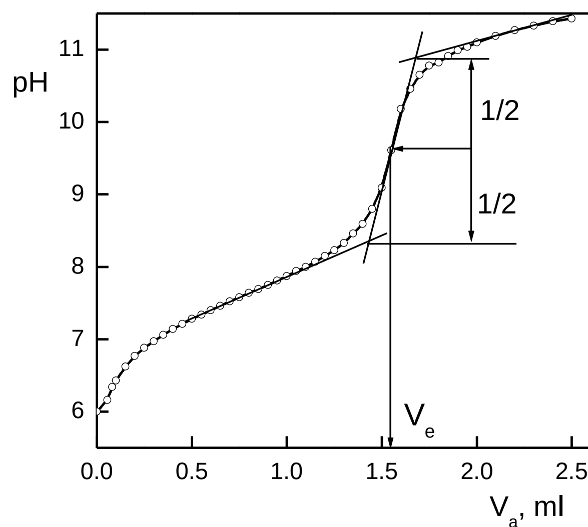


Fig. 1B - Curba de titrare *pH* - V_a. Saltul de pH în jurul echivalenţei se produce într-un domeniu larg. Pentru a determina volumul de echivalenţă se aplică **metoda tangentelor** dupa modelul prezentat în figură.

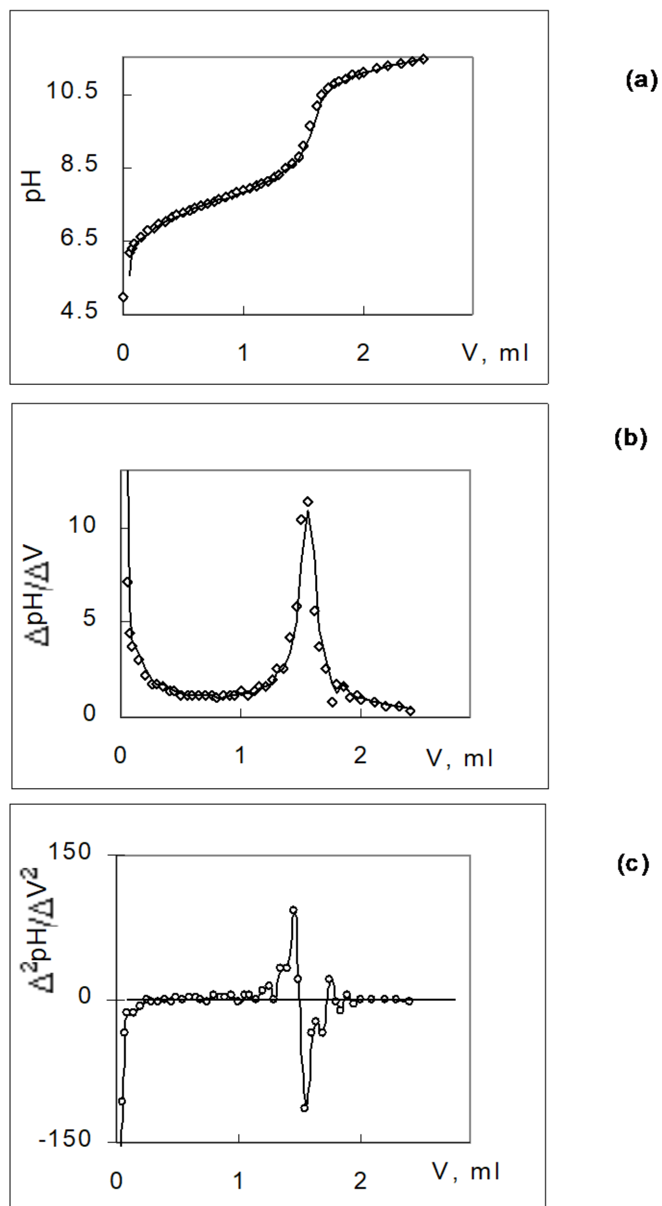


Fig. 2 - (a) Reprezentarea reprezentarea grafică a curbei de titrare *pH - V* şi a formelor prelucrate prin derivare: prima derivată (b) şi, respectiv, derivata secundă (c).

DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A ANIONULUI IODURĂ CU ELECTROD ION-SELECTIV

SCOPUL LUCRĂRII este de a determina concentraţia anionului iodură dintr-o probă necunoscută cu ajutorul unui electrod ion-selectiv pentru iodură, aplicând metoda dreptei de calibrare. De asemenea, se va determina timpul de răspuns al electrodului.

Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPII TEORETICE

1.1. Principiul constructiv al unui electrod ion-selectiv

EIS - electrod ion-selectiv

Electrozii ion-selectivi (EIS) sunt senzori potenţiometrici care funcţionează pe baza echilibrelor de schimb ionic stabilite la interfaţa membrană/soluţie. În funcţie de natura membranei, electrozii ion-selectivi se pot clasifica în electrozi cu membrană de sticlă (de exemplu, electrodul de sticlă pentru măsurarea pH-ului), electrozi cu membrană solidă şi electrozi cu membrană lichidă.

Din punct de vedere constructiv, un electrod ion-selectiv cu membrană solidă se compune dintr-un tub

confecţionat dintr-un material inert (Teflon, PVC) prevăzut la partea inferioară cu un disc solid, care reprezintă membrană. În interiorul tubului există un electrod de referinţă intern imersat într-o soluţie de referinţă sau un conductor metalic care asigură contactul electric direct cu membrana. Cele două variante constructive sunt prezentate în Fig. 1.

Modele constructive de EIS

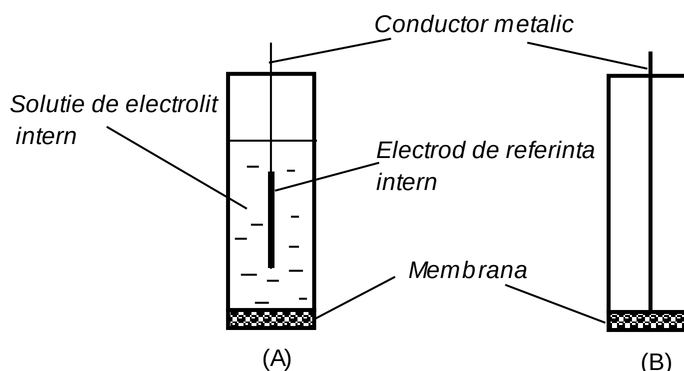


Fig. 1 – Variante constructive ale EIS: (A) cu electrod de referinţă intern; (B) cu contact electric direct la membrană.

Consecinţa proceselor de schimb ionic de la interfata membrană / soluţie este apariţia unei diferenţe de potenţial între cele două feţe ale membranei, numită **potenţial de membrană**.

Corelaţie liniară $\varepsilon_{EIS} - \ln a_X$

Potenţialul electrodului ion-selectiv pentru specia X se corelează cu activitatea acesteia printr-o relaţie de tipul:

$$\varepsilon_{EIS} = k + \frac{RT}{nF} \ln a_X \qquad (1)$$

în care k este o mărime constantă specifică electrodului ion-selectiv; R este constanta gazului ideal (8,314 J.grd^{-1} mol^{-1}); T este temperatura absolută; F este constanta Faraday (96.487 A.sec/mol); n este sarcina ionului X incluzând semnul, iar a_x este activitatea ionului X. Activitatea unui ion în soluţie este dată de expresia $a_X = f_X \cdot [X]$, unde f_X este coeficientul de activitate al speciei X iar [X] este concentraţia speciei X. Activitatea unui ion depinde de tăria ionică a soluţiei.

Pe lângă selectivitate, membrana trebuie să îndeplinească o serie de cerinţe suplimentare, cum ar fi:

conductivitate electrică, rezistenţă la acţiunea agenţilor chimici, durabilitate în timp.

1.2. Celula electrochimică

Pentru a efectua măsurători cu EIS se realizează o celulă electrochimică de tipul celei reprezentate în Fig. 2. Aceasta este formată din:

- electrodul indicator (electrod ion-selectiv adecvat);
- electrodul de referinţă;
- proba;
- instrument de măsură a tensiunii electromotoare (milivoltmetru electronic).

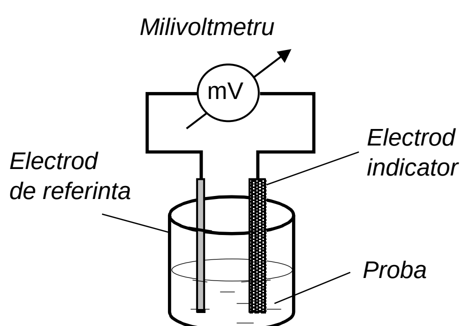


Fig. 2 – Reprezentarea schematică a instalaţiei experimentale utilizate în determinări potenţiometrice.

Tensiunea electromotoare (T.E.M.) a celulei electrochimice este dată de relaţia:

T.E.M. depinde de:
- ε_{EIS}
- ε_{j}

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{EIS} - \varepsilon_{ref} + \varepsilon_{j} \quad (2)$$

unde ε_{EIS} reprezintă potenţialul electrodului ion-selectiv, ε_{ref} este potenţialul electrodului de referinţă iar ε_j *este* potenţialul de joncţiune.

Luând în considerare relaţia (1) şi considerând că potenţialul de joncţiune este constant pe parcursul determinărilor, prin gruparea mărimilor constante într-un singur termen, *k'*, relaţia (2) devine:

Funcţia de etalonare

$$\varepsilon_{cel} = k' + \frac{2,303RT}{nF} \log a_X \qquad (3)$$

1.3. Metode de analiză cu electrodul ion-selectiv

Relaţia (3) exprimă o corelaţie liniară între T.E.M. a celulei electrochimice şi termenul log a_X, fiind funcţia de etalonare a electrodului ion-selectiv pentru determinarea speciei X.

Mărimea *k'* nu are o valoare cunoscută decât după etalonarea celulei, motiv pentru care determinările analitice directe cu astfel de senzori se pot face numai prin metode relative, cum ar fi:

- Metoda dreptei de calibrare
- Metoda adaosului de soluţie standard
- Metoda adaosurilor succesive (metoda Gran)

Soluţii etalon:

- **concentraţie analit exact cunoscută**
- **tărie ionică , *I*, constantă**

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} c_i z_i^2$$

c_i **şi** z_i **sunt concentraţia , respectiv, sarcina speciei ionice "i" din soluţie**

***N* reprezintă numărul total de specii ionice**

În această lucrare se va utiliza **metoda dreptei de calibrare**. Această metodă implică prepararea unui set de soluţii etalon ale ionului X. Prepararea unor soluţii etalon, cu activitatea exact cunoscută, reprezintă în general o complicaţie greu de rezolvat. De aceea, în multe situaţii practice este suficient să se prepare un set de soluţii etalon care să aibă tărie ionică constantă şi apropiată de a probei de analizat. Acest fapt se realizează adăugând în fiecare soluţie un exces de electrolit indiferent. În aceste condiţii şi între anumite limite ale concentraţiei analitului coeficientul de activitate şi potenţialul de joncţiune se menţin la o valoare constantă, ceea ce permite rescrierea funcţiei analitice (3) prin gruparea într-un termen unic a constantelor:

$$\varepsilon_{cel} = k + \frac{2,303RT}{nF} \log[X] \qquad (4)$$

sau la 25°C:

$$\varepsilon_{cel} = k + \frac{0,059}{n} \log[X] \qquad (5)$$

Relaţia (4) este ecuaţia unei drepte în coordonate ε_{cel} - *log [X]*, a cărei pantă este:

$$S_t = 2{,}303\,\frac{RT}{nF} \qquad (6)$$

S_t - **sensibilitatea teoretică**

Mărimea S_t reprezintă **sensibilitatea** teoretică a electrodului (răspunsul electrodului) şi arată cu cât variază T.E.M. când concentraţia sau activitatea scade sau creşte de 10 ori. Valoarea acestei mărimi la 25°C este:

$$S_t = \frac{0{,}059}{n}V \qquad (7)$$

În general, sensibilitatea unui electrod are o valoare uşor diferită de cea teoretică şi se determină practic din panta dreptei de etalonare ε_{cel} - *log [X]*. Valoarea pantei, care reprezintă sensibilitatea reală a electrodului, se poate exprima în funcţie de panta teoretică astfel:

S - **sensibilitatea reală**

$$S = S_t \cdot \boldsymbol{s} \qquad (8)$$

Coeficientul ***s*** exprimă abaterea electrodului de la comportarea ideală. Se consideră că electrodul are răspuns nernstian dacă ***s*** ≥ 0,95. Cazul ideal este desigur cel în care ***s*** = 1.

În general, fiecărui electrod ion-selectiv îi corespunde un anumit domeniu de concentraţie în care funcţionează nernstian. În acest domeniu, funcţia de etalonare a electrodului respectiv este descrisă astfel:

Dreapta de etalonare: $\boldsymbol{\varepsilon_{cel}}$ **-** ***log [X]***

$$\varepsilon_{cel} = L + S\log[X] \qquad (9)$$

Dreapta de etalonare se trasează grafic cu ajutorul unui set de soluţii etalon, care conţin un exces de electrolit indiferent (Fig. 3). Concentraţia probei se determină ulterior, prin interpolare grafică.

Parametrii dreptei de etalonare se pot determina şi prin calcul, aplicând metoda celor mai mici pătrate.

Dacă se notează funcţia pX ca fiind mărimea:

$$pX = -\log[X] \qquad (10)$$

Funcţia pX

relaţia (9) se rescrie ca fiind:

$$\varepsilon_{cel} = L - S \cdot pX \qquad (11)$$

Relaţia (11) este o altă formă de exprimare a funcţiei de etalonare în determinările analitice cu EIS. Există instrumente de măsură specializate în determinări potenţiometrice cu EIS, numite pX-metre, a căror scală este gradată direct în unităţi pX. Etalonarea acestor instrumente se realizează cu minim 2 soluţii etalon şi nu implică trasarea unei drepte de etalonare.

Graficul de etalonare

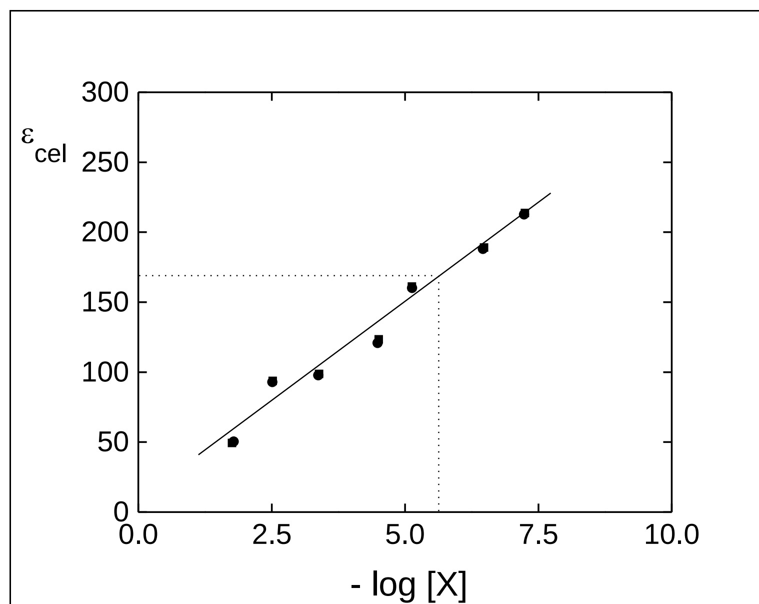


Fig. 3 - Model de reprezentare grafică a datelor experimentale obţinute la determinări cu ajutorul dreptei de etalonare, $\varepsilon_{cel} - pX$.

Analiza directă a unei probe se realizează cu uşurinţă după trasarea curbei de etalonare (sau după etalonarea pX-metrului) prin metoda interpolării grafice. Analiza nu este limitată pentru o singură probă, fiind posibilă analiza rapidă a unui set de probe a căror concentraţie se încadrează în domeniul de liniaritate al dreptei de etalonare.

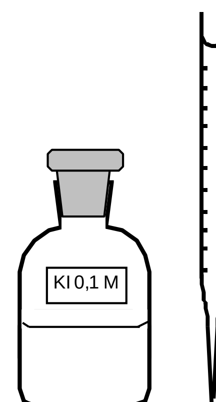
Metoda nu este indicată atunci când nu se poate asigura constanţa tăriei ionice a soluţiilor. Dacă nu se cunoaşte suficient de precis compoziţia probei, sau proba are o compoziţie prea complexă pentru a fi reprodusă, sunt mai convenabile metodele indirecte (titrările).

Timpul de răspuns

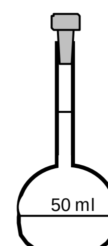
Procesele care au loc la interfaţa membrană/soluţie ating starea de echilibru după un anumit interval de timp, numit **timp de răspuns**. În acest interval de timp tensiunea electromotoare a celulei variază lent, tinzând către o valoare limită. Timpul de răspuns creşte odată cu creşterea diluţiei probei. În timpul măsurătorilor cu astfel de senzori este necesar să se consemneze valoarea T.E.M. înregistrată după atingerea stării de echilibru.

B. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi, ustensile şi aparatură

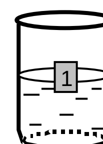


- Soluţie etalon KI 0,1 M;
- Soluţie de azotat de potasiu 2 M;
- Electrod ion-selectiv pentru iodură;
- Electrod de referinţă cu punte de KNO_3;
- Mili-voltmetru electronic cu precizie de cel puţin 1 mV;
- Pipete de 1 ml (1), 5 ml (2);
- Baloane cotate de 50 ml (6);
- Pahare Berzelius de 50 ml (6) uscate.



Mod de lucru

Etapa 1 - Pregătirea soluţiilor etalon



1. Se pregăteşte un set de 5 baloane cotate cu capacitate de 50 ml, care se numerotează de la 1 la 5.
2. În fiecare balon cotat se introduc câte 2,5 ml soluţie de azotat de potasiu 2 M (pentru a menţine constantă tăria ionică).
3. În baloanele cotate numerotate 1-5 se adaugă volumele de soluţie de KI 0,1 M indicate în Tabelul 1.

4. Se completează fiecare balon cotat cu apă distilată până la marcaj şi se omogenizează.
5. Se calculează concentraţia anionului iodură în fiecare soluţie etalon, completând datele în Tabelul 1 ($[I^-]$, $log[I^-]$, pI).

Tabelul 1 - Date experimentale caracteristice soluţiilor etalon.

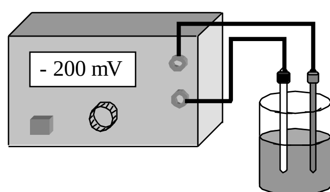
Nr. balon	1	2	3	4	5
ml sol. KI (0,1 M)	0,05	0,15	0,5	1,5	5
[KI], M					
$log([I^-])$					
$pI = - log([I^-])$					
ε_{cel}, mV					
t_r, sec					

Etapa 2 - Pregătirea probelor

- Baloanele cotate conţinând probe necunoscute (capacitatea 50 ml) se numerotează P1, P2, P3.
- Se urmează paşii 2 - 4 de la Etapa 1.

Etapa 3 - Măsurarea T.E.M.

- Porţiuni de circa 25 - 40 ml din fiecare soluţie (etalon sau probă) se transferă pe rând în pahare Berzelius de 50 ml uscate.
- Electrozii spălaţi cu apă distilată şi uscaţi cu hârtie de filtru se introduc în soluţia curentă şi se conectează la instrumetul de măsură.



- Se notează timpul necesar pentru ca indicaţia mili-voltmetrului să atingă o valoare constantă. Această valoare reprezintă timpul de răspuns t_r şi se notează în Tabelul 1 pentru soluţiile etalon, respectiv Tabelul 2 pentru probele necunoscute.

- Se notează valoarea finală a T.E.M. indicate de mili-voltmetru (ε_{cel}).

Tabelul 2 - Date experimentale caracteristice probelor necunoscute.

Nr. probă	P1	P2	P3
t_r, sec			
ε_{cel}, mV			
$pI = -\log([I^-])$			
$[KI] = 10^{-pI}$, M			
m_I (grame)			

<u>Prelucrarea datelor experimentale</u>

Metoda interpolării grafice

- Se reprezintă grafic setul de date $\varepsilon_{cel} = f\ (pI)$ caracteristic soluţiilor etalon.
- Se trasează dreapta cea mai probabilă, conform modelului din Fig. 3.
- Prin interpolare grafică se determină mărimea *pI* pentru probele necunoscute.
- Se calculează concentraţia anionului iodură în probele necunoscute.
- Se calculează cantitatea (în grame) de iodură din fiecare probă necunoscută:

Calculul cantităţii de iodură (M_I = 126,90)

$$m_I = [KI]5010\cdot \ \cdot^{-3}\ M_I$$

- Se calculează eroarea relativă în analiză, $\varepsilon_r(\%)$:

Evaluarea erorilor în analiză

$$\varepsilon_r(\%) = \frac{(valoareacorecta) - (valoarea\ \ determinata)}{(valoareacorecta)} \times 100$$

Valoarea corectă a concentraţiei se solicită asistentului.

DETERMINAREA IONILOR I^- ŞI Cl^- ÎN AMESTEC PRIN TITRARE POTENTIOMETRICĂ DE PRECIPITARE (TITRAREA ARGENTOMETRICĂ)

Metoda potenţiometrică

Analiză indirectă

Selectivitatea determinării

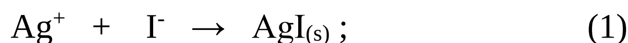
SCOPUL LUCRĂRII îl constituie determinarea în amestec a ionilor I^- şi Cl^- prin titrare cu un reactiv de precipitare adecvat, anume azotat de argint. Desfăşurarea reacţiei de titrare este pusă în evidenţă prin metoda potenţiometrică, înregistrându-se astfel dependenţa tensiunii electromotoare (T.E.M.) a celulei electrochimice constituite de volumul din soluţia de titrant adăugat în probă ($\varepsilon = f(V_a)$). Curba experimentală va permite evidenţierea a două salturi succesive, cu ajutorul cărora se determină volumele de echivalenţă pentru fiecare din cele două specii titrate. În felul acesta metoda se dovedeşte selectivă şi, în plus, mai uşor de aplicat decât metoda de titrare în prezenţa indicatorilor, întrucât dispar problemele legate de alegerea indicatorilor adecvaţi.

Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPIUL METODEI

1.1. Reacţii de titrare

Anionii I^- şi Cl^- formează cu ionul de Ag^+ săruri greu solubile, după cum urmează:



$$Ag^{+} + I^{-} \rightarrow AgI_{(s)}\ ; \qquad (1)$$



$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl_{(s)}; \qquad (2)$$

Formarea compuşilor greu solubili este descrisă cu ajutorul mărimii denumite produs de solubilitate. Produsul de solubilitate al compusului AgX, notat prin $K_{s\ AgX}$, se exprimă astfel:

$$K_{s,AgX} = [Ag^{+}][X^{-}]$$

respectiv în cazul studiat:

$$K_{s,AgI} = [Ag^{+}][I^{-}] \qquad (3)$$

$$K_{s,AgCl} = [Ag^{+}][Cl^{-}] \qquad (4)$$

$K_{s,AgI} = 8,5 \cdot 10^{-17}$

$K_{s,AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$

Datorită faptului că solubilitatea AgI este mult mai mică decât solubilitatea AgCl (de circa 1000 de ori), rezultă că cele două specii vor putea fi titrate în etape distincte, mai întâi I^{-} şi apoi Cl^{-}.

Solubilitatea,
S_{AgX} = $\sqrt{K_{s,AgX}}$

1.2. Principiul de funcţionare a celulei electrochimice

Celula electrochimică cuprinde:

- Electrod indicator al anionilor I^{-} şi Cl^{-} – electrod din Ag metalic.
- Electrod de referinţă – de exemplu electrodul de calomel saturat prevăzut cu joncţiune dublă.
- Proba.

În continuare se va descrie principiul de funcţionare a electrodului de Ag metalic ca electrod indicator al ionilor halogenură. Trebuie însă reamintit faptul că un electrod metalic de Ag poate funcţiona şi ca electrod al ionilor de Ag^{+}, dar numai dacă în probă nu se află specii chimice care să reacţioneze cu ionii de Ag^{+}. În absenţa unor reacţii secundare ale ionului de argint, reacţia de electrod este descrisă prin ecuaţia:



$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftarrows Ag_{(s)} \qquad (5)$$

iar potenţialul de electrod (în V) se exprimă prin ecuaţia lui Nernst (la 25ºC):

Electrodul metal - metal ion Ag|Ag⁺

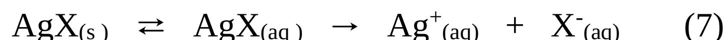
$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{Ag^{+}/Ag} + 0{,}0592\,log[Ag^{+}] \qquad (6)$$

Acest electrod este simbolizat: Ag|Ag^{+} şi este considerat ca <u>electrod metal-ion de tipul I</u>. În cazul lucrării de faţă, electrodul de Ag poate funcţiona ca electrod indicator al ionilor de Ag^{+} numai după titrarea completă a celor doi ioni halogenură şi transformarea lor în specii inerte, anume compuşii greu solubili AgI şi respectiv AgCl.

Electrodul metal-metal ion Ag|AgX| X⁻

În situaţia în care electrodul de Ag se află în contact cu proba care conţine anionul X^{-} (unde X^{-} este I^{-} sau Cl^{-}) şi este saturată cu AgX (compus greu solubil, caracterizat prin produsul de solubilitate $K_{s,AgX}$), atunci potenţialul electrodului de Ag va fi determinat de concentraţia anionului halogenură din soluţie, după cum se va demonstra în continuare.

În aceste condiţii, pe lângă reacţia (5), în sistem are loc reacţia de disociere a halogenurii de argint:



$$AgX_{(s)} \rightleftarrows AgX_{(aq)} \rightarrow Ag^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)} \qquad (7)$$

În condiţii de echilibru, concentraţiile ionilor rezultaţi din disocierea halogenurii de argint sunt corelate prin expresia produsului de solubilitate $K_s = [Ag^{+}]\cdot[X^{-}]$, care are o valoare constantă la o anumită temperatură.

Cantitatea de ioni X^{-} provenită din disocierea halogenurii de argint este extrem de mică şi în general neglijabilă, în comparaţie cu cea provenită din proba iniţială de halogenură solubilă.

Rezultă că se poate modifica concentraţia ionilor de argint prin schimbarea concentraţiei ionilor X^{-}, conform relaţiei:

$$[Ag^{+}] = K_S/[X^{-}] \qquad (8)$$

Dacă aceasta se substituie în ecuaţia (6) rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{Ag^{+}/Ag} + 0{,}0592\log K_{S} - 0{,}0592\log[X^{-}] \quad (9)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{AgX/Ag} - 0{,}0592\log[X^{-}] \quad (10)$$

unde prin $\varepsilon^{f}_{AgX/Ag}$ s-a notat potenţialul formal pentru cuplul redox AgX/Ag:

$$\varepsilon^{f}_{AgX/Ag} = \varepsilon^{f}_{Ag^{+}/Ag} + 0{,}0592\log K_{S} \quad (11)$$

pX = -log[X⁻]

Relaţia (10) poate fi scrisă şi în forma *ε* = *f(pX)*, unde $pX = -\log[X^{-}]$:

$$\varepsilon = \varepsilon^{f}_{AgX/Ag} + 0{,}0592\,pX \quad (12)$$

Electrodul de Ag a cărui funcţionare este descrisă prin funcţia de etalonare (12) este denumit electrod metal-ion de tipul II şi este simbolizat: Ag│AgX│X^{-}. Rezultă că potenţialul unui electrod de tipul II este funcţie liniară de logaritmul concentraţiei anionului X^{-} care participă la formarea compusului greu solubil MX.

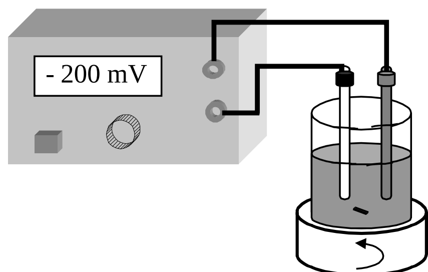
Sensibilitatea electrodului

Potenţialul electrodului variază cu 0,0592 V (la 25ºC) atunci când concentraţia anionului se modifică de 10 ori (ceea ce înseamnă că logaritmul concentraţiei variază cu o unitate). Această corelaţie stă la baza determinării analitice a anionului X^{-} cu ajutorul electrodului de tipul II corespunzător.

Rezultă deci că la titrarea celor doi anioni halogenură cu ionul de Ag^{+}, electrodul de Ag va indica practic concentraţia celor doi anioni din probă conform funcţiei de etalonare (12), în care X este I^{-}, în timpul titrării anionului I^{-}, respectiv Cl^{-} în timpul titrării acestui ion. Valorile de potenţial formal din expresiile funcţiilor de etalonare particularizate pentru cei doi anioni sunt diferite. După titrarea completă a celor doi anioni, potenţialul electrodului de Ag este descris, aşa cum s-a menţionat mai sus, printr-o funcţie de etalonare de tipul ecuaţiei (6).

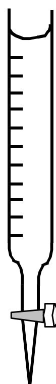
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi şi aparatură:



- Electrod de Ag metalic;
- Electrod de referinţă cu dublă joncţiune (soluţie saturată de KNO_3 în puntea externă);
- mV-metru cu precizie de minim ± 1 mV;
- Agitator magnetic şi bară magnetică pentru agitarea probei în timpul titrării;
- Pahar Berzelius (100 –200 ml), formă înaltă;
- Soluţie standard de $AgNO_3$ 0,1 mol/l.

Modul de lucru



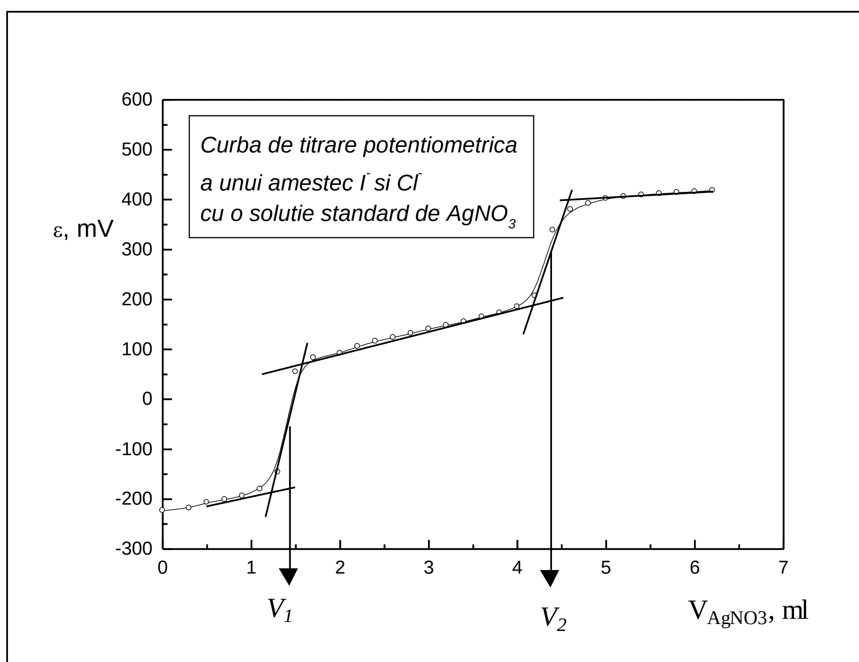
- Proba se diluează cu o cantitate minimă de apă distilată.
- Se introduc în paharul cu probă bara magnetică pentru agitare, electrodul de referinţă şi electrodul indicator.
- Se porneşte agitarea soluţiei la o viteză moderată.
- Se cuplează electrozii la bornele mV-metrului şi se pune în funcţiune instrumentul de măsură.
- Se notează valoarea T.E.M. înainte de a începe titrarea probei.
- Se fac adaosuri succesive din soluţia de titrant cu incrementul 0,2 ml, notându-se după fiecare adaos valoarea T.E.M. într-un tabel care cuprinde volumul adăugat şi T.E.M. corespunzătoare măsurată. Pe măsură ce titrarea avansează, se evidenţiază cele două salturi de potenţial, corespunzătoare celor două puncte de echivalenţă. Se continuă adaosul de titrant şi după înregistrarea celui de al doilea punct de echivalenţă cu încă 8-10 puncte, pentru a obţine o curbă de titrare de forma celei prezentate în figura de mai jos.

Prelucrarea datelor experimentale

- Se reprezintă curba de titrare în coordonate $\varepsilon = f(V_{AgNO_3})$ conform modelului din figura de mai jos.

$\varepsilon = f(V_a)$

Curba de titrare argentometrică a unui amestec de I^- şi Cl^-



- Se determină volumele V_1 şi V_2 (în ml) corespunzătoare celor două salturi de pe curba de titrare, utilizând în acest scop metoda tangentelor.

V_1, ml
V_2, ml

- Se calculează cantitatea de iodură din probă:

$$m_I = c_{AgNO_3} \cdot V_1 \cdot 10^{-3} \cdot M_I \qquad M_I = 126,90$$

m_I

- Se calculează cantitatea de clorură din probă:

m_{Cl}

$$m_{Cl} = c_{AgNO_3} \cdot (V_2 - V_1) \cdot 10^{-3} \cdot M_{Cl} \qquad M_{Cl} = 35,45$$

DETERMINAREA FIERULUI(II) PRIN TITRARE POTENŢIOMETRICĂ REDOX CU SULFAT DE CERIU (IV)

Titrarea potenţiometrică redox

Cerimetria

SCOPUL LUCRĂRII îl constituie determinarea cantităţii de Fe(II) dintr-o probă prin titrare redox cu Ce(IV)[1]. Experimentul se desfăşoară în două etape distincte. Prima etapă presupune standardizarea soluţiei reactivului de titrare, $Ce(SO_4)_2$, utilizând în acest scop o soluţie etalon de Fe(II). În a doua etapă se va determina cantitatea de Fe(II) dintr-o probă necunoscută.

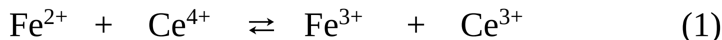
Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPIUL METODEI

1.1. Reacţia de titrare

Una dintre metodele frecvent aplicate la determinarea Fe(II) este titrarea redox, utilizând ca reactiv de titrare un agent oxidant adecvat, cum ar fi permanganat de potasiu, bicromat de potasiu, sulfat de ceriu. În această lucrare se va determina conţinutul de Fe(II) dintr-o probă pe baza următoarei reacţii de titrare:

[1] Primele studii legate de utilizarea sulfatului de ceriu în analiza chimică au fost realizate de Prof. I. A. Atanasiu (1894 - 1978) de la Institutul Politehnic din Bucureşti, drept pentru care este recunoscut ca fondatorul cerimetriei (A. Căluşaru, Em. Bratu, *Rev. Roum. Chim.*, **25** (1980) 3).



$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$ (1)

Reacţia de titrare

1.2. Curba de titrare

Metoda potenţiometrică permite evidenţierea desfăşurării reacţiei de titrare, utilizându-se în acest scop o celulă electrochimică în care electrodul indicator este un electrod metalic, confecţionat dintr-un material inert din punct de vedere chimic (Au, Pt, Pd).

Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice utilizate în această titrare este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} \qquad (2)$$

în care ε_{ind} este potenţialul electrodului indicator iar ε_{ref} este potenţialul electrodului de referinţă.

Potenţialul electrodului indicator este asociat cuplului redox Fe^{2+}/Fe^{3+} în timpul titrării Fe(II), respectiv cuplului redox Ce^{4+}/Ce^{3+}, constituit după echivalenţă, atunci când se adaugă reactiv de titrare în exces.

Astfel, pe parcursul titrării Fe(II), potenţialul de electrod (exprimat în mV, la 25 °C), este descris prin ecuaţia lui Nernst:

Potenţialul de electrod până la echivalenţă

$$\varepsilon_{ind} = \varepsilon^{f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 59{,}2 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (3)$$

Se observă că pe măsură ce concentraţia Fe^{3+} în probă creşte, potenţialul de electrod capătă valori tot mai mari. Un punct caracteristic pe curba de titrare în această zonă este potenţialul de electrod măsurat atunci când cele două forme ale cuplului redox au concentraţii egale. Acest punct corespunde potenţialului formal al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+}:

Potenţialul formal al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$\boxed{(\varepsilon_{ind})_{[Fe^{3+}]=[Fe^{2+}]} = \varepsilon^{f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} \qquad (4)$$

La echivalenţă potenţialul de electrod este caracterizat printr-o valoare caracteristică, care este specifică celor două cupluri redox care participă la reacţia de titrare şi va fi:

Potenţialul de electrod la echivalenţă

$$\varepsilon_{ind,echiv} = \frac{\varepsilon^f_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \varepsilon^f_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} \quad (5)$$

Adaosul de reactiv de titrare în exces va determina modificarea în continuare a potenţialului de electrod conform ecuaţiei lui Nernst particularizată pentru cuplul redox Ce^{4+}/Ce^{3+}:

$$\varepsilon_{ind} = \varepsilon^f_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 59{,}2 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad (6)$$

în care variabila independentă este concentraţia ionului Ce^{4+}. Cantitatea de Ce^{3+} rămâne constantă, la valoarea corespunzătoare celei atinse la punctul de echivalenţă.

Potrivit relaţiei (6), atunci când cele două forme ale cuplului redox Ce^{4+}/Ce^{3+} au concentraţii egale, termenul logaritmic se anulează. Valoarea particulară a potenţialului electrodului indicator, măsurată în aceste condiţii, este chiar potenţialul formal al cuplului Ce^{4+}/Ce^{3+}:

Potenţialul formal al cuplului Ce^{4+}/Ce^{3+}

$$\varepsilon_{ind,\left([Ce^{4+}]=[Ce^{3+}]\right)} = \varepsilon^f_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \quad (7)$$

În concluzie, prin înregistrarea curbei de titrare ($\varepsilon_{cel} - V_a$, unde V_a este volumul de soluţie de reactiv de titrare adăugat), se vor putea obţine următoarele date importante:

Curba de titrare $\varepsilon_{cel} - V_a$

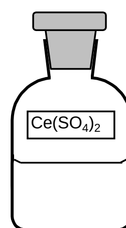
- Volumul de echivalenţă, cu ajutorul căruia se va calcula cantitatea de Fe(II) din proba necunoscută.
- Potenţialul formal al cuplului redox Fe^{3+}/Fe^{2+}.
- Potenţialul formal al cuplului redox Ce^{4+}/Ce^{3+}.

2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi şi aparatură

- Milivoltmetru cu precizie de cel puţin ± 1 mV.
- Electrod indicator redox (Pt, Au, Pd).
- Electrod de referinţă.

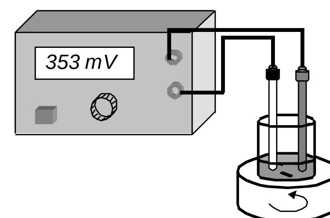
- Agitator magnetic şi bară magnetică pentru agitare.
- Microbiuretă (1 ml).
- Pipetă (2 ml).
- Pahare Berzelius (2 bucăţi, capacitate 50-100 ml).
- Soluţie standard de Fe(II) în H_2SO_4 1 M ($2\cdot10^{-2}$ mol/l, obţinută din $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$ - sarea Mohr).
- Soluţie $Ce(SO_4)_2$ în H_2SO_4 1 M, concentraţie aproximativă 0,025 mol/l.



Etapa 1 - Standardizarea reactivului de titrare

Mod de lucru

(1) Se măsoară cu pipeta un volum $V_{Fe(II)}$ din soluţia etalon de Fe(II) (de exemplu 1,5 ml) şi se transferă într-un pahar Berzelius.



(2) Se diluează cu o cantitate minimă de apă distilată.

(3) Se introduc în pahar cei doi electrozi, bara magnetică pentru agitare şi se porneşte agitarea soluţiei cu o viteză moderată.

(4) Biureta se umple cu soluţia reactivului de titrare.

(5) Electrozii se conectează la milivoltmetru.

(6) Se notează prima valoare a indicaţiei instrumentului de măsură.

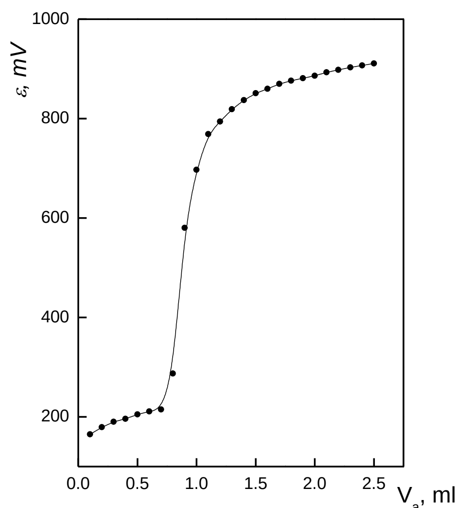
(7) Se fac adaosuri succesive din soluţia de $Ce(SO_4)_2$, cu un increment de 0,1 ml, după fiecare adaos notându-se indicaţia milivoltmetrului.

(8) Datele se trec într-un tabel care cuprinde pe coloane volumul de titrant adăgat, V_a, şi respectiv valoarea tensiunii electromotoare a celulei, ε_{cel} , în mV.

V_a, ml	ε_{cel} , mV
0	
0,1	
0,2	
…	

(9) Titrarea se continuă cu cel puţin 8 –10 adaosuri după observarea saltului de potenţial din jurul echivalenţei.

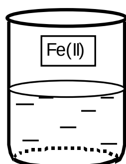
Prelucrarea datelor



- ⇨ Se reprezintă grafic curba de titrare în coordonate $\varepsilon_{cel} = f(V_a)$ (după modelul prezentat în figura alăturată).
- ⇨ Se determină din grafic volumul de echivalenţă (V_{e1}, în ml) aplicând metoda tangentelor (descrierea în Anexa 2, lucrarea *Analiza unei probe de acid acetic prin titrare potenţiometrică de neutralizare*).
- ⇨ Pe baza principiilor stoechiometriei (raport de combinare Fe(II) : Ce(IV) = 1:1), se determină concentraţia $Ce(SO_4)_2$, c_T, în mol/l:

$$c_T = \frac{V_{Fe(II)} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{V_{e1}} \qquad (8)$$

Etapa 2 - Determinarea conţinutului de Fe(II) dintr-o probă necunoscută



Mod de lucru

Proba de Fe(II) se diluează cu o cantitate minimă de apă distilată şi se titrează în continuare cu soluţia de reactiv de titrare de concentraţie c_T, urmând întocmai procedura descrisă în Etapa 1, punctele (3) – (9).

Prelucrarea datelor

- ⇨ Se reprezintă grafic curba de titrare în coordonate $\varepsilon_{cel} = f(V_a)$ conform modelului de mai sus.
- ⇨ Se determină volumul de echivalenţă (V_{e2}, în ml) din curba de titrare, aplicând metoda tangentelor.
- ⇨ Pe baza principiilor stoechiometriei, se determină cantitatea de Fe(II) din probă:

$$m_{Fe} = c_T \cdot V_{e2} \cdot 10^{-3} \cdot M_{Fe}\,, \quad M_{Fe} = 55{,}85$$

TITRAREA CONDUCTOMETRICĂ A UNEI BAZE TARI ŞI A UNEI BAZE SLABE

SCOPUL LUCRĂRII este de a prezenta aplicaţiile metodei conductometrice în analiza unor probe cu caracter bazic prin titrare cu un acid tare.

Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPII TEORETICE

1.1. Mărimi caracteristice

Proprietăţile conductoare ale soluţiilor de electroliţi se datorează migrării ionilor în câmp electric şi pot fi exprimate prin mărimile următoare:

- Conductanţa, $L = 1/R$ (1)
- Conductivitatea, $\lambda = 1/\rho$ (2)

unde R este rezistenţa electrică iar ρ reprezintă rezistivitatea conductorului.

Notând cu A aria secţiunii traversate de curent şi cu l distanţa dintre electrozii celulei de măsurare, rezultă:

$$L = \lambda \cdot \frac{A}{l} \quad (3)$$

$R = \rho \frac{l}{A}$

L **- conductanţa**

λ **- conductivitatea**

Raportul *A/l*, conţinând parametrii geometrici ai celulei, constituie constanta celulei conductometrice, θ :

$$\theta = A/l \qquad (4)$$

Constanta celulei conductometrice

Conductivitatea este o mărime caracteristică conductorului, pe când conductanţa depinde şi de parametrii geometrici ai celulei.

Mho - Ω^{-1}
S - siemens

Unitatea de măsură pentru conductanţă este Ω^{-1}, numită Mho sau siemens (S), cu submultiplii uzuali mS şi μS. Conductivitatea se exprimă în S m^{-1}.

Dacă soluţia este foarte diluată, interacţiunile ionice sunt extrem de reduse. Fiecare ion se deplasează în câmpul electric aplicat în mod independent de ceilalţi, iar conductivitatea totală rezultă din însumarea contribuţiilor fiecărui tip de ion prezent în soluţie.

Legea migrării independente a ionilor

Acest fapt se exprimă prin legea migrării independente a ionilor, care are următoarea expresie:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{N} c_i |z_i| \Lambda_i \qquad (5)$$

c_i este concentraţia ionului "*i*" (în mol/m^3) iar z_i este sarcina ionică a acestuia (barele verticale simbolizează valoarea absolută a mărimii z_i). Mărimea Λ_i este o constantă caracteristică ionului respectiv, numită conductivitate ionică molară, şi este dependentă de solventul utilizat şi de temperatura de lucru. În Tabelul 1 sunt prezentate valori ale conductivităţii ionice pentru o serie de ioni. Însumarea în relaţia (5) se face pentru toate speciile ionice din soluţie.

Tabelul 1 - Valori ale conductivităţii ionice în soluţii apoase, exprimate în S cm^2.

Ionul	H^+	OH^-	Na^+	K^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-
20 ºC	315	171	43	64	64	66	62	35
25 ºC	350	199	50	74	74	76	71	41

Rezultă că pentru o soluţie care conţine un singur compus ionic la concentraţii foarte joase (sub 0,01 M), conductivitatea şi, implicit, conductanţa, sunt direct proporţionale cu concentraţia. Această concluzie stă la baza analizei conductometrice directe.

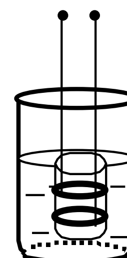
Dacă soluţia conţine mai mulţi compuşi ionici, determinarea conductometrică directă a unui compus individual nu este posibilă.

În cazul soluţiilor concentrate, legea migrării independente nu este valabilă. Totuşi, analiza conductometrică directă a unor astfel de soluţii este posibilă. În acest scop se trasează mai întâi un grafic de etalonare.

1.2. Măsurarea conductanţei

Conductanţa se poate măsura, în principiu, prin metodele utilizate pentru măsurarea rezistenţei electrice.

Celula conductometrică este compusă dintr-un vas care conţine soluţia studiată şi doi (sau mai mulţi) electrozi, confecţionaţi, de obicei, din platină platinată. Electrozii pot fi montaţi rigid în celulă sau pot fi fixaţi pe un suport izolator, care se introduce în soluţie înainte de începerea măsurătorilor.



Pentru determinări riguroase se folosesc celule termostatate, deoarece conductivitatea depinde de temperatură.

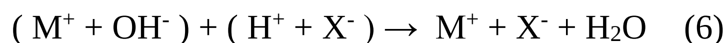
Pentru a preveni efectele perturbatoare ale electrolizei, conductanţa soluţiilor de electroliţi se măsoară aplicând celulei o tensiune alternativă cu frecvenţa de 50 - 5000 Hz şi amplitudinea de maximum 0,5 V.

Conductometrele moderne, cuprinzând circuite cu amplificatoare operaţionale, indică direct conductanţa.

1.3. Titrarea unei baze tari cu un acid tare

În cursul titrării unei baze cu un acid, conductivitatea variază foarte mult, deoarece se schimbă concentraţiile unor ioni cu mobilitate mare: H_3O^+ şi HO^-. Forma curbei de titrare depinde de tăria acizilor şi bazelor implicate în reacţie.

Se consideră titrarea analitului, baza tare MOH, cu un acid tare, HX. Ambele specii implicate în reacţia de titrare sunt complet disociate, şi, ca urmare, reacţia de titrare se formulează astfel:



$$(M^{+} + OH^{-}) + (H^{+} + X^{-}) \rightarrow M^{+} + X^{-} + H_2O \quad (6)$$

Înaintea punctului de echivalenţa soluţia conţine ionii M^{+}, OH^{-} şi X^{-}, ultimul provenind din adaosurile de titrant. Considerând valabilă legea migrării independente exprimată prin relaţia (5), conductivitatea soluţiei este dată de expresia de mai jos:

$$\lambda = [M^{+}] \cdot \Lambda_{M^{+}} + [HO^{-}] \cdot \Lambda_{HO} + [X^{-}] \cdot \Lambda_{X} \quad (7)$$

Se vor adopta următoarele notaţii:
c - concentraţia iniţială a bazei (în mol/l),
V_a - volumul de titrant adăugat probei (în ml);
c_T - concentraţia soluţiei de titrare (în mol/l);
V_t - volumul total al probei (în ml), care se consideră constant pe parcursul titrării. Cu aceste notaţii se exprimă concentraţia fiecărui ion în funcţie de volumul de titrant adăugat şi de concentraţia iniţială, c:

Funcţiile de variaţie a concentraţiilor speciilor ionice pe parcursul titrării

$$[M^{+}] = c \quad (8)$$

$$[HO^{-}] = c - \frac{c_T V_a}{V_t} \quad (9)$$

$$[X^{-}] = \frac{c_T V_a}{V_t} \quad (10)$$

Ţinând cont de acestea, relaţia (7) devine:

$$\lambda = c(\Lambda_{M^{+}} + \Lambda_{HO^{-}}) + (\Lambda_{X^{-}} - \Lambda_{HO^{-}})\frac{c_T V_a}{V_t} \quad (11)$$

Primul termen al relaţiei (11) este constant iar al doilea este negativ deoarece $\Lambda_{HO^{-}} > \Lambda_{X^{-}}$ (conform Tabelului 1). Aşadar înaintea punctului de echivalenţă, conductivitatea scade liniar cu creşterea volumului de titrant adăugat.

După neutralizarea întregii cantităţi de bază, soluţia conţine ionii M^{+}, H^{+} şi X^{-} . Ionii H^{+} provin din excesul de acid

adăugat probei. Relaţiile (8) şi (10) sunt în continuare valabile, concentraţia ionului HO^- se consideră practic nulă iar concentraţia ionilor de hidrogen se calculează ţinând cont de faptul că o cantitate de acid echivalentă cu cantitatea iniţială de hidroxid a fost neutralizată. Rezultă următoarea expresie pentru calculul concentraţiei ionului de hidroniu:

$$[H^+] = \frac{c_T(V_a - V_e)}{V_t} \qquad (12)$$

În Fig. 1 se prezintă un exemplu de curbe de variaţie a concentraţiei speciilor ionice implicate în reacţia de titrare.

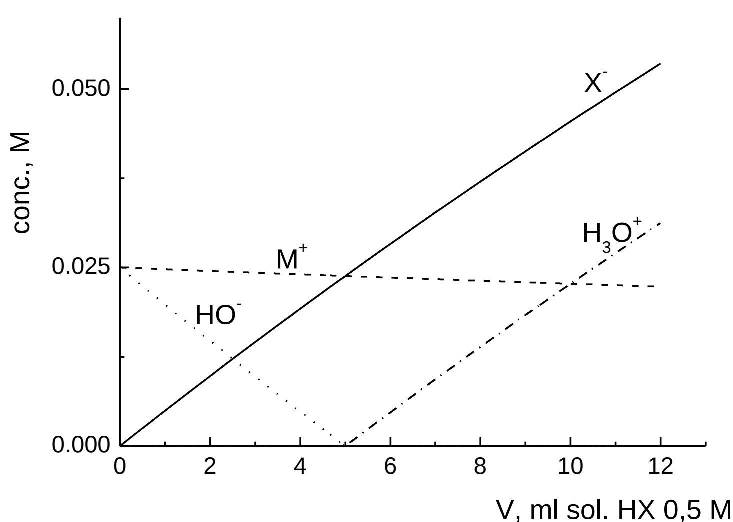


Fig. 1 - Variaţia concentraţiei speciilor ionice implicate în titrarea analitului MOH (bază tare) cu titrantul HX (acid tare).

După echivalenţă, relaţia între conductivitate şi concentraţiile ionilor se exprimă astfel:

$$\lambda = [M^+] \cdot \Lambda_{M^+} + [H^+] \cdot \Lambda_{H^+} + [X^-] \cdot \Lambda_{X^-} \qquad (13)$$

Substituind în (13) expresiile concentraţiilor speciilor ionice, rezultă:

Descrierea curbei de titrare în coordonate $\lambda - V_a$

$$\lambda = c\Lambda_{M^+} - \frac{c_T V_e}{V_t}\Lambda_{H^+} + \frac{c_T V_a}{V_t}(\Lambda_{H^+} + \Lambda_{X^-}) \qquad (14)$$

Rezultă că după punctul de echivalenţă conductivitatea creşte liniar, cu creşterea adaosului de reactiv de titrare în exces.

Volumul de echivalenţă se găseşte la intersecţia celor doua ramuri liniare ale curbei de titrare. Curba de titrare calculată pe baza raţionamentului de mai sus este prezentată în Fig. 2.

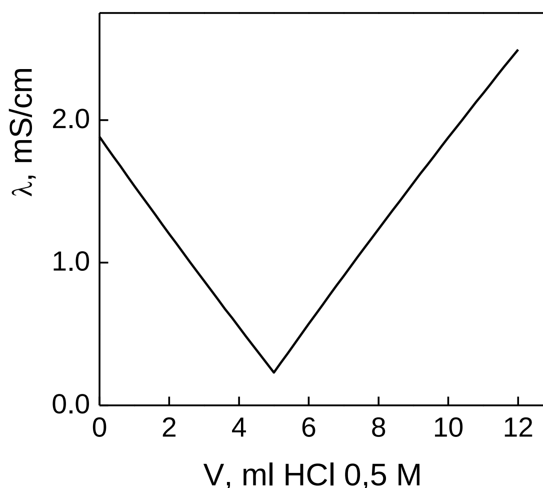
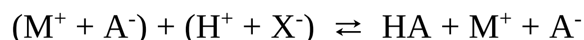


Fig. 2 - Curba de titrare conductometrică a unei probe de bază tare cu un acid tare, calculată pe baza funcţiilor de etalonare descrise de ecuaţiile (11), respectiv (14).

1.4. Titrarea unei baze slabe cu un acid tare

Prin dizolvarea sării unui acid slab cu o bază tare (MA), în soluţie apare anionul A^-, care este o bază slabă. La titrarea acestei soluţii cu un acid tare se produce următoarea reacţie:

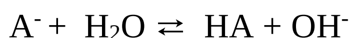


$$(M^+ + A^-) + (H^+ + X^-) \rightleftarrows HA + M^+ + A^-$$

Spre deosebire de cazul precedent, unde produsul de reacţie (H_2O) este, practic, nedisociat, acidul HA disociază parţial, gradul de disociere fiind determinat de valoarea constantei de ionizare:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (15)$$

De asemenea, trebuie să se ţină seama de faptul că sarea MA hidrolizează şi soluţia va fi uşor alcalină, cel puţin în stadiul iniţial al titrării, datorită reacţiei:



$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

Relaţia (15) introduce o corelaţie neliniară între conductivitate şi volumul de titrant. În consecinţă, porţiunea iniţială a curbei de titrare va prezenta abateri de la liniaritate. Hidroliza aduce o complicaţie suplimentară şi de aceea, se va deduce forma curbei de titrare fără a recurge la limbajul matematic.

Primele adaosuri de acid au ca efect dispariţia ionilor OH^- formaţi prin hidroliză. Curba de titrare poate avea, deci, o primă porţiune descendentă.

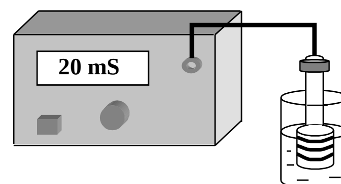
Adăugând în continuare acid, ionii H^+ sunt fixaţi în moleculele HA. Reacţia fiind reversibilă, conductivitatea soluţiei va înregistra totuşi o uşoară creştere, datorată ionilor H^+ proveniţi din disocierea acidului HA. Acest tip de variaţie se observa până la punctul de echivalenţă.

După echivalenţă, excesul de ioni H^+ şi X^- proveniţi din titrare conferă soluţiei o conductivitate linear crescătoare, panta dreptei fiind mai mare decât înainte de echivalenţă. Volumul de echivalenţă se găseşte la intersecţia prelungirilor celor două porţiuni liniare ale curbei de titrare.

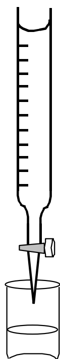
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

<u>Reactivi şi ustensile</u>

1) Soluţie de acid sulfuric 0,5 M;
2) Instalaţie de titrare conductometrică, cuprinzând conductometrul, celula, o biuretă şi un agitator magnetic;
3) Pahare Berzelius de 250 ml (două bucăţi).



Modul de lucru



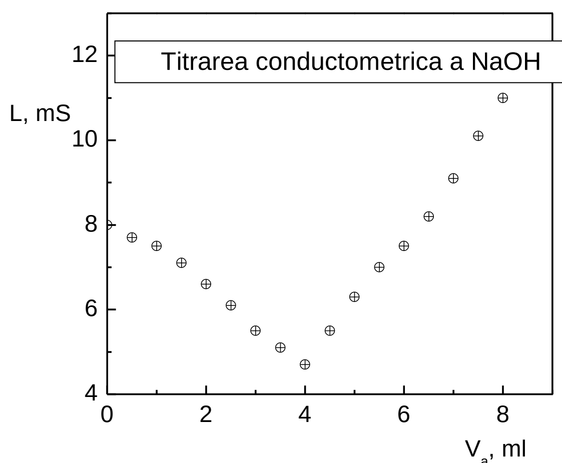
- Se pune în funcţiune conductometrul şi se spală electrozii cu apă distilată (nu este necesară îndepărtarea excesului de apă de pe electrozi).
- Proba, primită în pahar Berzelius, se diluează cu apă distilată şi se aşează pe platoul agitatorului magnetic.
- Se introduc electrozii în soluţie şi, dacă este necesar, se mai adaugă apă distilată până când nivelul lichidului depăşeşte cu 1–2 cm electrodul superior.
- Se introduce în soluţie o bară magnetică şi se pune în funcţiune agitatorul magnetic.
- Se notează valoarea iniţială a conductanţei, apoi se începe titrarea, adăugând soluţiei porţiuni de 0,2 ml acid sulfuric 0,5 M. După fiecare adaos se aşteaptă până când indicaţia instrumentului rămâne constantă şi se notează valoarea respectivă. Datele experimentale (conductanţă în funcţie de volumul de titrant) se înscriu într-un tabel.

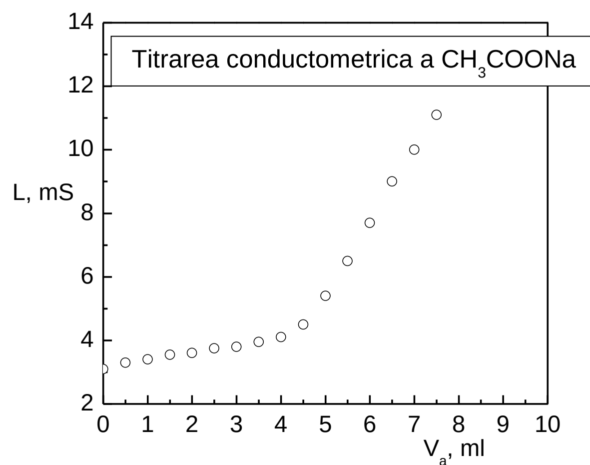
V_a, ml	***L*, mS**
0	
0,2	
0,4	

…..

Prelucrarea datelor experimentale

- Se trasează curba de titrare (conductanţa sau conductivitatea în funcţie de volumul de titrant) după modelul indicat mai jos.





- Se determină volumul de echivalenţă.
- Se calculează cantitatea de substanţă prezentă în probă (în mg) cu ajutorul funcţiei de etalonare cunoscute din analiza volumetrică:

$$m = c_T \cdot V_e \cdot M$$

în care c_T reprezintă concentraţia (în mol/l) a reactivului de titrare; V_e este volumul de echivalenţă (în ml) iar M este masa molară a analitului.

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A CATIONILOR Cu^{2+}, Cd^{2+} ŞI Zn^{2+} ÎN AMESTEC

SCOPUL LUCRÃRII este de a prezenta aplicaţiile metodei polarografice în analiza unui amestec de cationi metalici (Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}). Înregistrãrile polarografice efectuate vor permite totodatã evidenţierea parametrilor undei polarografice şi aplicaţiile analitice ale acestora.

Secţiunile lucrării:
1. PRINCIPIUL METODEI POLAROGRAFICE
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

1. PRINCIPIUL METODEI POLAROGRAFICE

Metode voltametrice de analiză

Metoda polarograficã face parte din categoria metodelor voltametrice de analiză. Aceste metode au la bază măsurarea curentului electrolitic generat printr-o reacţie electrochimică la care participă direct sau indirect analitul. Electrodul la nivelul căruia are loc această reacţie se numeşte "electrod de lucru", şi se caracterizează printr-o suprafaţă mică, de ordinul mm^2 sau μm^2. Din această cauză, curentul electrolitic înregistrat este de ordinul μA sau chiar mai mic. În conformitate cu legile electrolizei, cantitatea de substanţă transformată prin reacţia electrochimică este neglijabilă şi nu se produc schimbări semnificative în compoziţia soluţiei pe durata experimentului.

Curba de polarizare: curent electrolitic - potenţial electric

Aplicarea practică a acestor metode presupune înregistrarea şi interpretarea **curbelor de polarizare,** reprezentând dependenţa între curent şi potenţial.

Metoda polarografică de analiză[1] este metoda voltametrică care utilizează **electrodul de mercur picurător (EMP)** ca electrod de lucru. Aceasta a fost prima şi, pâna în jurul anului 1950, singura metodă analitică bazată pe interpretarea curbelor de polarizare denumite în acest caz **polarograme** sau **trepte polarografice.**

EMP - electrod de mercur picurător

Electrodul de mercur picurător (EMP)

Electrodul de mercur picurător, prezentat în Fig. 1, este format dintr-un tub capilar de sticlă prin care mercurul curge cu viteză foarte mică, sub formă de picături succesive. Capătul inferior al capilarei este introdus în soluţia studiată iar picătura de Hg funcţionează ca electrod de lucru.

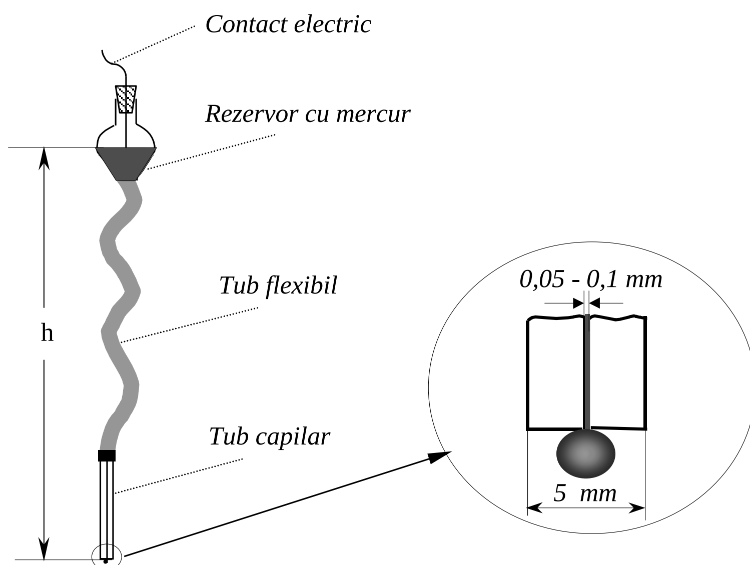


Fig. 1 – Electrodul de mercur picurător în varianta clasică.

<u>Parametrii caracteristici EMP</u>:

- **debitul**
- **timpul sau perioada de picurare**
- **aria medie a suprafeţei**

Electrodul se reînnoieşte periodic prin picurare şi, prin urmare, nu se produce contaminarea electrodului cu produşi de reacţie, care ar putea afecta caracteristicile curbei de polarizare. Există şi electrozi de mercur în variante constructive mai complicate, la care desprinderea picăturilor

[1] Bazele acestei metode au fost puse în 1920-1922 de către Jaroslav Heyrovsky, Profesor la Universitatea Carol din Praga (Premiul Nobel pentru Chimie - 1959).

de Hg este forţată prin aplicarea periodică de lovituri uşoare, cu un dispozitiv electromecanic potrivit.

Unda polarografică

Se consideră reacţia de electrod rapidă şi reversibilă:

Unda polarografică



Curba care prezintă dependenţa curentului electrolitic de potenţialul electrodului de mercur picurător este numită **undă (treaptă) polarografică** sau **polarogramă** (Fig. 2). Această undă prezintă în domeniul de potenţiale corespunzător desfăşurării reacţiei electrochimice o succesiune de oscilaţii datorate formării şi desprinderii picăturilor de mercur. Sistemele de înregistrare sunt prevăzute cu sisteme de amortizare a oscilaţiilor pentru o mai bună observare a acestora.

Parametrii caracteristici:

- potenţial de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$

- curent-limită de difuziune i_d

Parametrii caracteristici undei polarografice sunt potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) şi curentul limită de difuziune (i_d) şi se măsoară pe polarogramă după cum se reprezintă în Fig. 2.

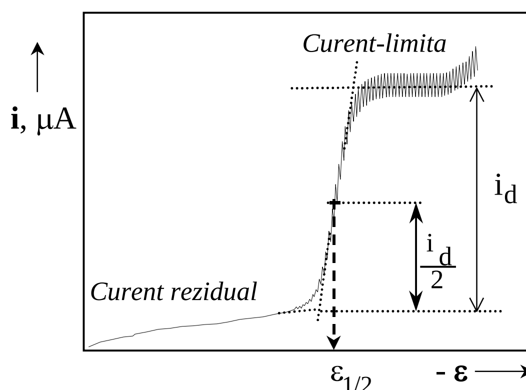


Fig. 2 – Unda polarografică înregistrată pentru un proces catodic. Parametrii caracteristici undei polarografice sunt potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) şi curentul-limită de difuziune (i_d).

Aplicaţii analitice
- analiza cantitativă
- analiza calitativă

Curentul limită de difuziune (i_d) este direct proporţional cu concentraţia analitică a speciei electroactive, c (în mmol/l):

$$i_d = 0{,}627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_{11/6} \cdot c \qquad (1)$$

Relaţia (1) se poate scrie în forma:

$$\boxed{i_d = \aleph \cdot c} \qquad (2)$$

unde prin ℵ s-a notat mărimea numită **constanta Ilkovič**:

$$\aleph = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_{1}{}^{1/6} \qquad (3)$$

ℵ: constanta Ilkovič

D: coeficientul de difuziune al speciei electroactive, ($cm^2 \cdot s^{-1}$);

m: debitul capilarei ($mg \cdot s^{-1}$);

t_1: timpul de picurare (s);

Relaţia (2) este cunoscută ca relaţia Ilkovič şi reprezintă funcţia analitică în determinările polarografice. Expresia matematică a functiei analitice este simplă, fiind o dreaptă care trece prin origine în coordonate curent limită difuzional funcţie de concentraţia analitului. Mărimea ℵ se menţine la o valoare constantă atunci când pe parcursul măsurătorilor nu se modifică parametrii caracteristici electrodului (m şi t_1) iar compoziţia electrolitului indiferent este menţinută constantă.

Potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este potenţialul la care curentul electrolitic este egal cu jumătate din curentul limită. În general, potenţialul de semiundă nu depinde de concentraţia analitului, dar depinde de compoziţia soluţiei (pH, natura şi concentraţia liganzilor, natura solventului). Atunci când determinarea potenţialului de semiundă se efectuează în aceleaşi condiţii experimentale se poate realiza identificarea analitului, deci se pot efectua analize calitative.

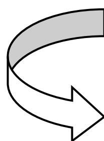
Unda polarograficã prezentatã în Fig. 2 prezintã o treaptã unicã, ce corespunde unui proces de electrod unic. Atunci când proba prezintã mai mulţi constituenţi electrochimic activi, sau analitul poate participa la procese succesive de electrod, înregistrarea polarograficã corespunzãtoare poate prezenta o succesiune de trepte polarografice. Aceastã posibilitate se exprimã prin selectivitatea metodei şi va fi aplicatã în laborator la determinarea cationilor Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+} în amestec.

Experimentul propus în aceastã lucrare se bazează pe faptul cã în anumite medii, cum este mediul amoniacal de exemplu, cei trei cationi metalici formeazã combinaţii complexe (tetraamine) care se reduc pe electrodul de mercur în domenii de potenţiale distincte. Acest fapt este ilustrat prin datele din Tabelul 1.

Tabelul 1 – Potenţiale de semiundă ale undelor de reducere pentru procese de electrod de tipul M^{2+} + 2e ⇄ M^{0}(Hg), măsurate faţă de electrodul de calomel saturat.

Cation	Mediu necomplexant	KCN 1 M	KCl 1 M	NH_3 1 M / NH_4 1 M
Cd^{2+}	- 0,59	-1,18	- 0,64	- 0,81
Zn^{2+}	-1,00	*	-1,00	-1,35
Cu^{2+}	+ 0,02	**	+ 0,04 ; - 0,22	- 0,24;- 0,51

* Nu se înregistrează nici o undă polarografică.
** În mediu de KCl sau în mediu amoniacal reducerea cuprului se produce în două etape distincte, implicând cuplurile Cu^{2+}/Cu^{+} şi respectiv Cu^{+}/Cu^{0}.



Aspecte experimentale în analiza polarografică

a) Celula polarografică (Fig. 3) este o celulă cu doi electrozi realizată după modelul Novak. Pentru exemplificare în Fig. 3 s-a reprezentat şi sistemul de dezaerare prin barbotare de gaz inert. Menţionãm ca în cadrul lucrãrii care se efectueazã se va folosi sistemul de îndepãrtare a oxigenului dizolvat prin metoda chimicã (detalii la punctul c)). Aceastã celulã se compune din:

- electrodul de lucru – electrodul de mercur picurător;
- electrodul de referinţă (un strat de mercur cu suprafaţa mare), al cărui potenţial nu se modifică atunci când celula este străbătută de un curent electrolitic moderat;
- proba.

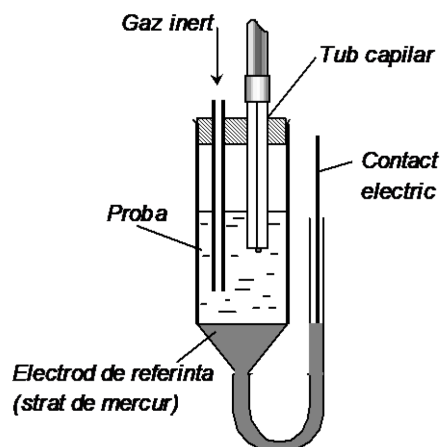


Fig. 3 – Celula polarografică de tip Novak.

b) Înregistrarea undelor polarografice

Instrumentul utilizat în determinări polarografice poartă numele de **polarograf**. Schema circuitului electric simplificat al unui polarograf este prezentată în Fig. 4. Pentru a asigura desfăşurarea electrolizei se aplică celulei o tensiune continuă, liniar variabilă în timp cu circa 2 – 5 mV/s. Viteza de variere a tensiunii se menţine la o valoare suficient de mică pentru a putea neglija schimbarea potenţialului de electrod pe durata de viaţă a unei picături de mercur. Aşadar, pentru fiecare picătură, reacţia de electrod se desfăşoară la un potenţial aproximativ constant şi faptul că tensiunea variază nu are nici o influenţă asupra rezultatelor experimentale.

Polarograf

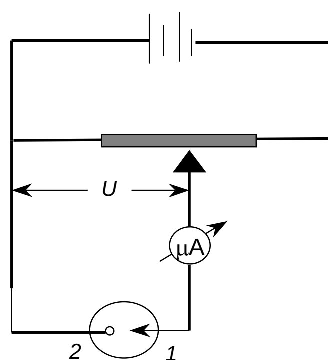


Fig. 4 – Schema montajului experimental pentru determinări polarografice utilizând celula cu doi electrozi: electrod de lucru (1) şi electrod de referinţă (2).

Tensiunea electrică aplicată se exprimă astfel:

$$U = \varepsilon_{E.R.} - \varepsilon_{EMP} + i \cdot R \quad (4)$$

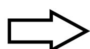
unde $\varepsilon_{E.R.}$ este potenţialul electrodului de referinţă (mărime constantă pe parcursul electrolizei), ε_{EMP} este potenţialul electrodului de lucru (variabil în timp) iar termenul $i \cdot R$ desemnează căderea de tensiune ohmică pe celula având rezistenţa electrică R, străbătută de curentul i. Dacă mărimile i şi R au valori suficient de mici încât produsul $i \cdot R$ este cel mult 1 mV, atunci cel de-al treilea termen din relaţia (4) practic se neglijează. Rezultă deci că potenţialul electrodului de lucru este:

$$\varepsilon_{EMP} = \varepsilon_{E.R.} - U \quad (5)$$

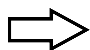
Întrucât potenţialul electrodului de referinţă rămâne constant pe parcursul determinărilor, rezultă că modificarea tensiunii externe are drept consecinţă modificarea în timp a potenţialului electrodului de lucru.

Polarograful permite modificarea în timp a potenţialului electrodului de lucru şi totodată înregistrarea curbelor curent – potenţial. Instrumentul este prevăzut cu o serie de opţiuni precum selectarea domeniului de potenţiale în care urmează a se efectua înregistrarea, alegerea vitezei de baleiaj a potenţialului, nivelul de amortizare a oscilaţiilor de curent produse ca urmare a desprinderii periodice a picăturii.

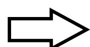
c) Compoziţia probei supusă analizei polarografice



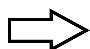
Analitul este o substanţă organică sau anorganică, care este activă electrochimic. Concentraţia acestuia poate fi cuprinsă între circa 10^{-5} şi 10^{-3} M.



Solventul poate fi apa sau un solvent organic cu constanta dielectrică destul de mare pentru a asigura disocierea electrolitică a compuşilor ionici dizolvaţi.



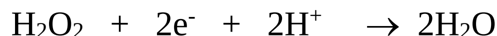
Electrolitul indiferent (denumit şi electrolit-suport) este un electrolit fără activitate electrochimică în domeniul de potenţiale în care se efectuează determinările polarografice. Concentraţia sa se alege astfel încât să fie de circa 50 – 100 de ori mai mare decât concentraţia analitului, pentru a anula practic participarea analitului la transportul de sarcină în soluţie prin migrare. În acest fel, singurul mecanism de transport al analitului spre electrod rămâne difuziunea. De asemenea, electrolitul indiferent asigură diminuarea rezistenţei electrice a probei analizate, ceea ce determină diminuarea căderii de tensiune ohmică pe celulă. În unele cazuri electrolitul indiferent are şi rolul de sistem tampon sau de ligand al speciei electroactive.



Îndepărtarea oxigenului dizolvat în probă se impune ca urmare a faptului că acesta este electrochimic activ. Astfel, în domeniul de potenţiale 0 - -1V oxigenul produce două unde succesive de reducere corespunzătoare reacţiilor:



$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$



$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$$

Ca urmare a desfăşurării acestor procese, undele polarografice de interes pot fi mascate sau deformate, ceea ce impune necesitatea îndepărtării sale din probă.

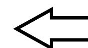
Metoda chimică de îndepărtare a oxigenului dizolvat constă în adăugarea în probă a unui agent reducător. Unul dintre reactivii chimici folosiţi pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat este sulfitul de sodiu, care îndepărtează oxigenul prin transformarea chimică următoare:



$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}$$

Această reacţie se poate aplica numai în soluţii neutre sau bazice; în mediu acid se produce acid sulfuros care se descompune. Reacţia prezintă dezavantajul că este lentă şi conduce la contaminarea probei, dar are marele avantaj de a fi accesibilă, necostisitoare.

Mult mai amplu folosită este metoda de dezaerare pe cale fizică, anume prin barbotarea probei cu un gaz inert din punct de vedere chimic (azot, hidrogen, argon) pentru o perioadă de timp de circa 5 – 10 min. În timpul înregistrării curentul de gaz se dirijează deasupra probei, pentru a împiedica absorbţia oxigenului din atmosferă.



Deseori este necesar să se adauge soluţiei o **substanţă superficial-activă**, pentru a împiedica apariţia maximelor polarografice. Maximele polarografice deformează unda polarografică în domeniul curentului limită (Fig. 5), ceea ce evident va conduce la imposibilitatea măsurării cu exactitate a curentului limită.

Înlăturarea maximelor polarografice se realizează adăugând în probă o cantitate minimă de substanţă superficial activă (gelatină, Triton, metilceluloză). Aceste substanţe se adsorb pe suprafaţa picăturii de mercur, formând un film compact, ceea ce determină uniformizarea valorii coeficientului de tensiune interfacială pe întreaga suprafaţă a electrodului. Cantitatea minimă de agent tensioactiv necesară pentru înlăturarea maximelor polarografice se determină prin încercări succesive. O concentraţie prea mare a acestuia poate produce deformarea undei polarografice studiate.

Maxime polarografice

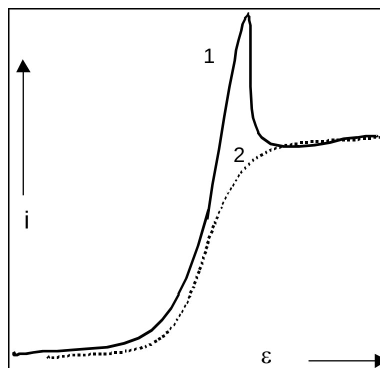


Fig. 5 – Unda polarografică cu maxim (1) şi înregistrarea polarografică corespunzătoare (2) după adăugarea în probă a unui agent tensioactiv.

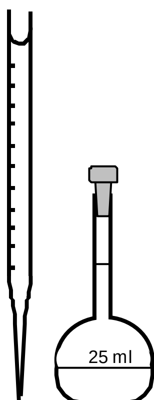
Analiza prin metoda comparaţiei

Analiza probei conţinând cei trei cationi se va face prin **metoda comparaţiei cu o soluţie etalon.**

Metoda constă în măsurarea semnalului analitic pentru o probă etalon ($i_{d,et}$), având concentraţia c_{et} şi pentru o probă necunoscută ($i_{d,x}$), având concentraţia c_x. Pe baza expresiei funcţiei de etalonare (2) rezultă următoarea formulă de calcul a concentraţiei analitului:

$$c_x = c_{et} \frac{i_{d,x}}{i_{d,et}} \qquad (7)$$

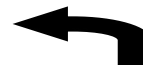
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI



Reactivi şi ustensile

- Soluţie etalon amestec Cu(II), Cd(II) şi Zn(II) 0,01 ion g/l;
- Soluţie tampon amoniacal (1 M NH_3, 1 M NH_4Cl);
- Sulfit de sodiu, soluţie saturată;
- Agent tensioactiv (gelatină sau Triton X-100, 0,2 %);
- Baloane cotate de 25 ml (2 bucăţi);
- Pipete gradate de 5 ml (3 bucăţi) şi de 1 ml (1 bucată).
- Celulã polarograficã şi polarograf
- Mercur

ATENŢIE!
Mercurul este un metal toxic! Resturile de mercur nu se vor arunca la canal!



Mod de lucru

- În fiecare din cele 2 baloane cotate se introduc câte 5 ml soluţie tampon amoniacal, 1 ml soluţie sulfit de sodiu, 1 ml soluţie agent tensioactiv.
- În primul balon cotat se adaugã 2 ml din soluţia etalon a celor trei cationi de determinat.
- Al doilea balon se înmâneazã asistentului pentru a primi proba de analizat.
- Se adaugã apã distilatã în ambele baloane pentru completarea volumului pâna la semn. Se aşteaptã circa 20 minute, dupã care se înregistreazã polarogramele.
- Potenţialul iniţial este 0 V iar cel final va fi - 1,6 V.
- Sensibilitatea se regleazã având potenţialul fixat la - 1,4 V. Dacã *h* este înalţimea treptei polarografice mãsurate cu rigla (în mm) iar *S* este sensibilitatea (factorul de conversie a înãlţimii din mm în μA), atunci curentul de difuziune se calculeazã astfel: $i_d = S \cdot h$. Dacã înregistrãrile polarografice se efectueazã în condiţii identice, metoda comparaţiei semnalelor analitice (prin relaţii de tipul relaţiei (7)) se poate aplica utilizând ca semnal analitic chiar înãlţimea undei mãsurate în mm (*h*).

Reglarea sensibilităţii instrumentului

În Fig. 6 se prezintã o înregistrare polarograficã obţinutã în condiţiile lucrãrii de faţã pentru amestecul celor 3 cationi.

Prelucrarea datelor

- Se calculeazã concentraţia fiecãrui cation în soluţia etalon.
- Se mãsoarã înãlţimile undelor polarografice. Pentru determinarea cuprului se utilizeazã cea de a doua undã polarograficã, ce corespunde cuplului Cu^{+} / Cu(0).

- Pentru fiecare undã şi pentru fiecare din cele douã soluţii se mãsoarã potenţialele de semiundã (factor de scalã 10 mm = 100 mV)
- Se calculeazã concentraţiile ionilor Cu(II), Cd(II) şi Zn(II) în proba necunoscutã prin metoda comparaţiei cu o soluţie etalon.
- Se calculeazã cantitatea (în grame) din fiecare element prezent în proba necunoscutã.
- Datele obţinute se trec în tabelul de mai jos.

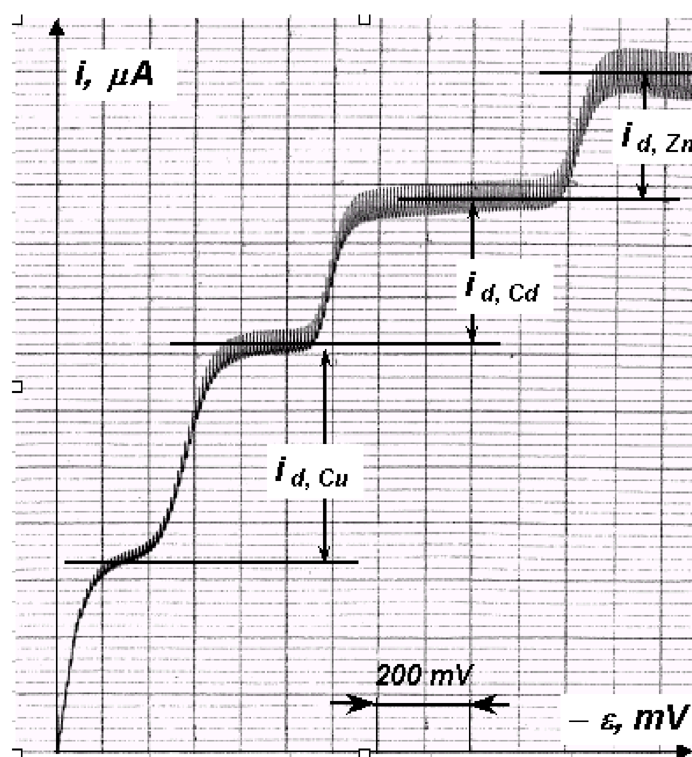


Fig. 6 – Înregistrare polarograficǎ cu trepte multiple obţinutǎ pentru o probǎ de Cu^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+} în amestec, în tampon NH_4OH (1 M) - NH_4Cl (1 M) drept electrolit indiferent.

Prezentarea datelor experimentale

Parametru	*h (mm)*		*c (ion g/l)*		*m (grame)*	*$\varepsilon_{1/2}$ (mV)*	
	etalon	probã	etalon	probã	probã	etalon	probã
Cu(II)							
Cd(II)							
Zn(II)							

DETERMINAREA IONILOR Cu(II) ŞI Zn(II) DIN APA POTABILĂ PRIN METODA PULS-POLAROGRAFIEI DIFERENŢIALE

SCOPUL LUCRĂRII îl reprezintă determinarea nivelului de concentraţie a ionilor Cu(II) şi Zn(II) din apa potabilă prin metoda puls-polarografiei diferenţiale (DPP).

Secţiunile lucrării:
1. PRINCIPIUL METODEI
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

1. PRINCIPIUL METODEI

Principiul metodei puls-polarografiei diferenţiale

Metoda puls-polarografiei diferenţiale (DPP) este utilizată în mod curent în determinarea urmelor de metale din probe naturale (apă potabilă sau deversată, fluide biologice).

DPP - puls-polarografia diferenţială

Potenţialul aplicat electrodului de lucru cuprinde o componentă lent crescătoare, identică celei din polarografia clasică, peste care se suprapune un impuls cu amplitudinea de circa 50 mV, câte unul pentru fiecare din picăturile succesive de mercur (Fig. 1). Curentul este măsurat de două ori: cu puţin înainte de aplicarea impulsului şi după aplicarea impulsului, atunci când curentul capacitiv a devenit suficient de mic.

Diferenţa dintre cele doua valori (Δi) se reprezintă grafic în funcţie de potenţialul de la baza treptei de impuls, rezultând o curbă cu forma celei din Fig. 2. Curba prezintă un maxim

Parametrii picului DPP

(numit, în mod uzual, "pic", de la cuvintul englez "peak"). În cazul proceselor de electrod reversibile, maximul curbei este situat la un potenţial egal cu potenţialul de semiundă din polarografia clasică. Valoarea maximă a curentului de pe această curbă este direct proporţională cu concentraţia speciei electroactive, această relaţie stând la baza analizei cantitative.

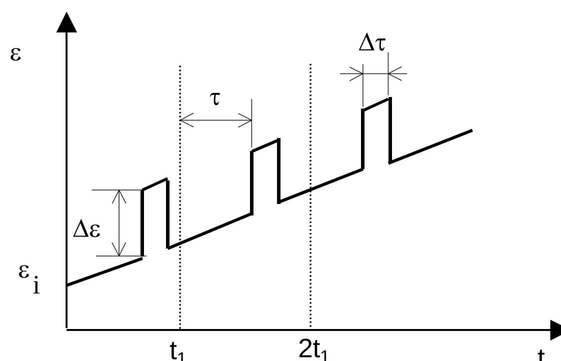


Fig. 1 - Modularea potenţialului aplicat în puls-polarografia diferenţială (DPP). $\Delta\varepsilon$ - amplitudinea (10-50 mV); $\Delta\tau$ - durata impulsului (circa 0,5 s); τ - intervalul de timp până la aplicarea impulsului ($t_1 - 0{,}5s$); t_1- timpul de picurare.

Caractersitici analitice:
- limita de detecţie
- rezoluţia

Puls-polarografia diferenţială prezintă o rezoluţie mai bună decât polarografia clasică sau puls-polarografia normală. Astfel, ultimele două metode permit măsurarea a două unde succesive atunci când potenţialele de semiundă diferă cu cel puţin 200 mV. O diferenţă de numai 100 mV între potenţialele picurilor succesive este suficientă pentru a înregistra două picuri puls-polarografice.

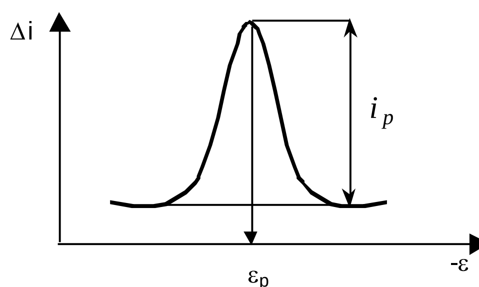


Fig. 2 - Unda polarografică înregistrată prin puls-polarografie diferenţială.

Limita de detecţie este de circa 10^{-7} mol·l^{-1} în cazul **polarografiei diferenţiale cu impulsuri** (sau **puls-polarografiei diferenţiale**).

Limita de detecţie a metodei se situează la un nivel adecvat pentru a determina metale (As, Cd, Cr, Pb, Zn, Cu) în concentraţii de ordinul μg/l (ppb) sau mg/l (ppm). Determinarea metalelor la concentraţii mici necesită atenţie deosebită în manevrarea şi prepararea probelor şi a soluţiilor etalon. Totodată, este necesar să se utilizeze reactivi de înaltă puritate, pentru a evita contaminarea probelor.

Aplicarea metodei DPP în analiza directă a probelor naturale este indicată numai în condiţiile în care semnalul nu este perturbat de anumiţi constituenţi din compoziţia probei, cum ar fi surfactanţi, agenţi de complexare. Pentru a evita interferenţele constituenţilor matricei probei asupra semnalului analitic, se recomandă utilizarea metodei adaosului standard.

Analiza ionilor Cu(II) şi Zn(II) din apa potabilă

Analiza ionilor Cu(II) şi Zn(II) din apa potabilă se poate efectua direct din proba naturală, nefiind necesare etape preliminare de pregătire a probei. Experimentul se poate structura pe una dintre direcţiile următoare:

(1) Investigarea conţinutului de cupru şi zinc din apa potabilă provenită de la aceeaşi sursă dar distribuită prin conducte fabricate din diverse materiale (cupru, material plastic, plumb, aluminiu)

(2) Studiul distribuţiei geografice a conţinutului de cupru şi zinc din apa potabilă.

(3) Studiul influenţei metodelor de purificare în laborator a apei potabile asupra conţinutului de metale din apă (apă deionizată, apă distilată).

Principiul metodei adaosului unic

Se consideră y_o semnalul analitic măsurat, caracteristic probei, de concentraţie c_x. Se presupune că funcţia de etalonare este de tipul $y = b \cdot c$, în care parametrul b este o constantă, care exprimă sensibilitatea metodei. Din această

probă se preia volumul exact cunoscut V_o şi se adaugă un volum V_{et} din soluţia etalon, cu concentraţia c_{et}. Adaosul se face astfel încât concentraţia totală a analitului în final să nu depăşească valoarea de $1,5 \cdot c_x$. După omogenizarea soluţiei, se măsoară semnalul analitic y_1. Concentraţia finală a analitului după adaos este:

$$c_1 = \frac{c_x V_o + c_{et} V_{et}}{V_o + V_{et}} \qquad (1)$$

Din expresiile funcţiilor de etalonare scrise corespunzător pentru cele două probe, $y_o = bc_x$ şi, respectiv, $y_1 = bc_1$, se calculează concentraţia necunoscută c_x:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{(V_o + V_{et}) y_1 - V_o y_o} \qquad (2)$$

Dacă adaosul de soluţie etalon modifică semnificativ volumul probei, este necesar ca soluţia etalon să reproducă matricea probei analizate. Atunci când există dificultăţi legate de reproducerea matricei, se prepară o soluţie etalon având concentraţia de 20-50 de ori mai mare decât concentraţia probabilă a probei, astfel încât în urma adaosului de soluţie etalon practic să nu se modifice compoziţia matricei probei iniţiale. Dacă adaosul de soluţie etalon nu modifică volumul iniţial cu mai mult de 1%, relaţia de calcul se simplifică pe baza ipotezei $V_o + V_{et} \approx V_o$ şi capătă forma:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_o}{V_o (y_1 - y_o)} \qquad (3)$$

Metoda adaosului cu aducere la volum constant

Pentru a evita erorile datorate modificării volumului soluţiei în urma adaosului, metoda adaosului unic se poate aplica şi în forma metodei adaosului cu aducere la volum constant. Pentru aceasta se prepară două soluţii, după cum urmează:

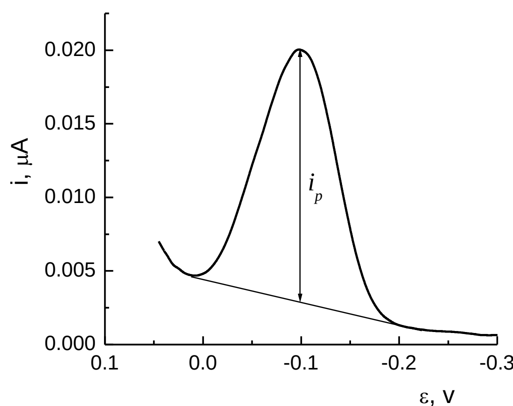
- *Soluţia 1*: se prepară într-un balon cotat de capacitate *V* în care se introduce un volum V_o din probă şi se diluează până la cotă cu solvent.

- *Soluţia 2*: se prepară într-un balon cotat de aceeaşi capacitate cu cel utilizat la prepararea Soluţiei 1. În acest balon se introduce volumul V_o de probă, se adaugă volumul V_{et} de soluţie etalon, astfel încât concentraţia rezultată să fie circa $1{,}5c_x$, şi se completează până la semn cu acelaşi solvent.

După omogenizarea soluţiilor se măsoară semnalele analitice y_1, respectiv y_2. Concentraţia probei se calculează ca fiind:

$$c_x = \frac{c_{et} V_{et} y_1}{V_0 (y_2 - y_1)} \quad (4)$$

În cazul metodei puls-polarografiei diferenţiale, semnalul analitic este curentul de pic, i_p, măsurat în raport cu linia de bază, aşa cum se prezintă în figura alăturată.



2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

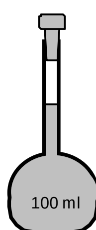
Reactivi şi ustensile

- Soluţie etalon stoc de Cu(II), 1.10^{-4} M şi, respectiv, 1.10^{-3} M.
- Soluţie etalon stoc de Zn (II), 1.10^{-4} M şi, respectiv, 1.10^{-3} M.
- Soluţie KCl 1 M.
- Apă deionizată, triplu distilată.
- Baloane cotate (100 ml - 7 bucăţi; 50 ml - 1 bucată)
- Pipete (0,5 ml, 1 ml, 5 ml)
- Celulă electrochimică compusă din: electrod de mercur picurător; electrod de referinţă şi electrod auxiliar.

- Polarograf. Parametrii de lucru ai instrumentului vor fi: amplitudinea 50 mV; viteza de baleiaj a potenţialului în domeniul 2 - 5 mV/s; domeniul de baleiaj al potenţialului între 0,1 şi - 1,5 V.

Mod de lucru

Etapa 1 - Trasarea dreptelor de etalonare



Prepararea soluţiilor etalon

Se prepară un set de 6 soluţii etalon de Cu(II) şi Zn (II) (marcate 1 - 6), având concentraţiile din domeniul 1.10^{-7} - 5.10^{-5} M. Soluţiile se prepară în baloane cotate de 100 ml conform procedurii de mai jos:

- se transferă în balonul cotat un volum *V*, măsurat cu pipeta, din soluţia etalon corespunzătoare, conform indicaţiilor din Tabelul 1. În funcţie de nivelul de concentraţie al celor doi ioni în probă, aceste volume se pot modifica.

- se adaugă 1 ml soluţie KCl 1 M şi se diluează cu apă triplu distilată deionizată până la cota balonului cotat. Probele se omogenizează.

Tabelul 1 - Prepararea soluţiilor etalon.

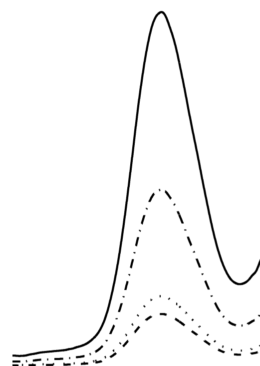
Nr. sol.	*V*, ml sol. Cu (II) şi Zn (II) 1.10^{-4} M	*V*, ml sol. Cu (II) şi Zn (II) 1.10^{-3} M	$[Cu^{2+}]$, M	$[Zn^{2+}]$, M
1	0,1	0		
2	0,5	0		
3	5,0	0		
4	0	0,1		
5	0	0,5		
6	0	1,0		
7	0	0		

Înregistrarea semnalului de fond

Se prepară o soluţie (marcată 7) pentru înregistrarea semnalului de fond, care conţine doar electrolitul suport. În acest scop se transferă într-un balon cotat de 100 ml un volum de 1 ml soluţie KCl 1 M, măsurat cu pipeta, şi se completează până la cota balonului cotat cu apă triplu distilată şi deionizată.

Înregistrarea curbelor polarografice

- Se transferă în celula electrochimică circa 10 ml soluţie, care se barbotează cu gaz inert circa 15 - 20 minute, în vederea îndepărtării oxigenului dizolvat. După îndepărtarea oxigenului dizolvat, fluxul de gaz inert se dirijează deasupra soluţiei.
- Se înregistrează semnalul voltametric în domeniul de potenţiale + 0,1 - - 1,5 V atât pentru soluţia electrolitului suport, cât şi pentru probele etalon.
- Semnalul analitic este reprezentat de înălţimea picului puls-polarografic (i_p) măsurat faţă de curentul liniei de bază. Datele se trec în Tabelul 2.



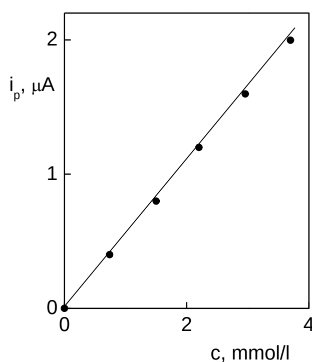
Tabelul 2 - Date pentru trasarea dreptelor de etalonare.

Nr. sol.	$[Cu^{2+}]$, M	$[Zn^{2+}]$, M	$i_{p,Cu}$, μA	$i_{p,Zn}$, μA
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
7.				

Etapa 2 - Analiza unor probe de apă potabilă

- Într-un balon cotat de 50 ml se pregăteşte o probă de apă potabilă care să conţină KCl în concentraţie de 0,01 M.
- Se măsoară cu pipeta 5 ml (V_o) din această soluţie şi se transferă în celula electrochimică (*Soluţia P1*).
- *Soluţia P1* se barbotează cu gaz inert pentru circa 15 - 20 minute. După îndepărtarea oxigenului dizolvat, curentul de gaz inert se dirijează deasupra soluţiei şi se efectuează înregistrarea voltametrică.
- Se adaugă în celulă 0,1 ml soluţie etalon stoc de Cu (II) 1.10^{-4} M ($V_{et,Cu}$) şi 0,1 ml soluţie etalon stoc Zn (II) 1.10^{-4} M ($V_{et,Zn}$) (*Soluţia P2*).
- *Soluţia P2* se barbotează cu gaz inert 1-2 minute şi se reia înregistrarea voltametrică.

Procedura de calcul



- Se trasează dreptele de etalonare în coordonate i_p - [Cu^{2+}], respectiv i_p - [Zn^{2+}].
- Se stabileşte domeniul de liniaritate al metodei pentru fiecare dreaptă de calibrare.
- Se măsoară curenţii picurilor polarografice pentru probele de apă potabilă P1 şi, respectiv, P2, iar datele se trec în Tabelul 3. Dacă măsurătorile nu se încadrează în domeniul de liniaritate al metodei, se ajustează adaosurile de soluţie etalon, astfel încât funcţia de etalonare stabilită să poată fi aplicată.
- Se calculează concentraţia ionilor de Cu(II), respectiv Zn(II) în proba de apă potabilă pe baza relaţiei (2), în care mărimile care intervin au semnificaţia următoare:

c_{Cu}

c_{Zn}

c_x - concentraţia ionului Cu(II), respectiv Zn(II) în proba de apă

c_{et} - concentraţia ionului Cu(II), respectiv Zn(II) în proba etalon stoc

V_o - volumul din proba de apă potabilă transferat în celula polarografică

V_{et} - volumul din soluţia etalon stoc de Cu(II), respectiv Zn(II), care s-a adăugat în proba de apă

y_o - curentul picului DPP corespunzător ionului de Cu(II), respectiv Zn(II), înregistrat pentru proba de apă potabilă

y_1 - curentul picului DPP corespunzător ionului de Cu(II), respectiv Zn(II), înregistrat pentru proba de apă potabilă în care s-a adăgat soluţie etalon

Tabelul 3 - Date experimentale obţinute pentru probele de apă potabilă.

No. sol.	V_o, ml probă apă potabilă	$V_{et,Cu}$, ml sol. Cu (II) 1.10^{-4} M	$V_{et,Zn}$, ml sol Zn (II) 1.10^{-4} M	$i_{p,Cu}$, μA	$i_{p,Zn}$, μA
P1	5	0	0		
P2	5	0,1	0,1		

DETERMINAREA GLICINEI PRIN TITRARE POTENŢIOMETRICĂ

SCOPUL LUCRĂRII este de a determina conţinutul de glicină dintr-o probă prin titrare potenţiometrică.

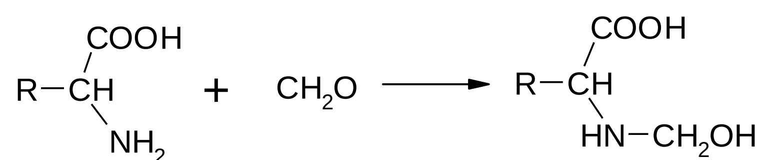
Secţiunile lucrării:

1. PRINCIPIUL METODEI
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

1. PRINCIPIUL METODEI

Aminoacizii monoamino-, monocarboxilici (de exemplu glicina) pot fi titraţi cu un acid tare sau cu o bază tare, dar saltul de echivalenţă se produce la pH 2, respectiv pH 12. Acest lucru face dificilă evidenţierea lui atât prin metode clasice (cu ajutorul indicatorilor), cât şi prin metode instrumentale (utilizând de exemplu un electrod cu membrană de sticlă drept electrod indicator al ionilor hidroniu).

Prin blocarea grupării aminice prin adiţie de formaldehidă, se formează un acid, conform reacţiei:



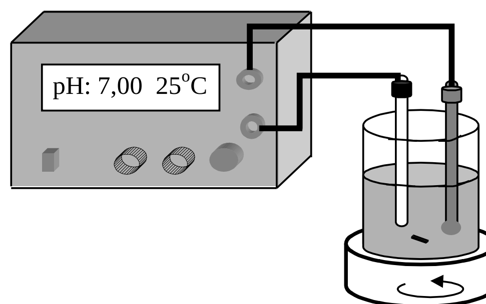
Acidul format poate fi titrat cu o bază tare (de exemplu NaOH), pH-ul de echivalenţă fiind situat în jurul valorii 9. Titrarea se poate face în prezenţa indicatorului fenolftaleină sau potenţiometric.

În această lucrare se va determina glicina prin titrare potenţiometrică cu o soluţie standard de NaOH.

2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi şi aparatură

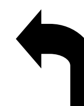
- Formaldehidă 40%;
- Soluţie standardizată de NaOH 0,1 M;
- Biuretă;
- Pahar Berzelius 100 ml;
- Cilindru gradat (20 ml);
- Agitator magnetic;
- Electrod indicator al ionilor hidroniu (electrod cu membrană de sticlă);
- Electrod de referinţă (electrod de Ag/AgCl, KCl sat.);
- pH-metru.



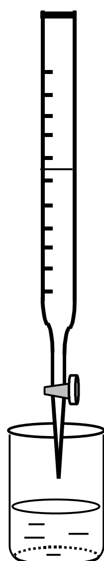
Mod de lucru

- Formaldehida poate conţine urme de acid care trebuie neutralizate. În acest scop, 10 ml formaldehida se amestecă cu 20 ml apă distilată şi se neutralizează cu NaOH 0,1 M pâna la pH 8 (sau prima coloraţie roz obţinută în prezenţa fenolftaleinei).

ATENŢIE! Formaldehida 40% este corozivă.



- Se amestecă 30 ml soluţie formaldehidă neutralizată cu proba de aminoacid.
- Electrozii şi bara magnetică pentru agitare se introduc în probă, se cuplează la instrument şi se porneşte agitarea.
- Se notează prima indicaţie a instrumentului
- Proba se titrează cu NaOH 0,1 M, care se adaugă cu un increment de 0,5 ml.
- După fiecare adaos de reactiv de titrare, se notează indicaţia pH-metrului. Datele se înscriu într-un tabel de tipul Tabelului 1.



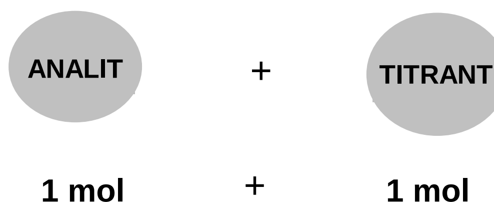
Tabelul 1 - Date experimentale pentru trasarea curbei de titrare a glicinei cu o soluţie etalon de NaOH 0,1 M.

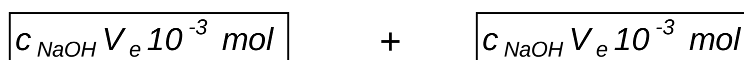
V_{NaOH}, ml NaOH 0,1 M	*pH*
0	
0.5	
...	...

Prelucrarea datelor experimentale

- Din graficul *pH* - V_{NaOH} se determină volumul de echivalenţă la titrarea probei de glicină (V_e ml NaOH cu concentraţia c_{NaOH} (mol/l)).
- Se calculează cantitatea de glicină din probă pe baza raţionamentului exprimat prin schema de mai jos, care s-a formulat luând în considerare stoechiometria reacţiei de titrare.

1 mol glicină reacţionează cu 1 mol NaOH





- Se calculează cantitatea de glicină din probă pe baza relaţiei:

$$m = c_{NaOH} \cdot V_e \cdot 10^{-3} \cdot M, \qquad M = 75,07$$

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A CONSTANTEI DE FORMARE A OXALATULUI DE PLUMB

SCOPUL LUCRĂRII este de a determina constanta de formare şi compoziţia oxalatului de plumb prin metoda polarografică.

Secţiunile lucrării

1. PRINCIPII TEORETICE
2. DESCRIEREA EXPRIMENTULUI

1. PRINCIPII TEORETICE

Efectele liganzilor asupra reducerii electrochimice a ionilor metalici

Reducerea cationilor metalici este puternic influenţată de compoziţia soluţiei. În prezenţa unui ligand, ionul metalic poate forma combinaţii complexe, consecinţa acestui fapt fiind modificarea reactivităţii electrochimice a ionului metalic respectiv. Modificările tipice de reactivitate electrochimică a cationului metalic sunt:

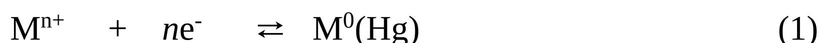
(I) Modificarea potenţialului de semiundă, fără schimbări semnificative ale curentului-limită în cazul în care reacţia de complexare este rapidă şi reversibilă.

(II) Micşorarea progresivă a curentului-limită pâna la anulare, atunci când combinaţia complexă, formată prin adaosul unui ligand, este inertă din punct de vedere electrochimic.

Aplicaţii

Primul tip de efecte îşi găseşte aplicaţii analitice în determinarea constantelor de stabilitate ale combinaţiilor complexe formate între cationul metalic şi ligand, în timp ce al doilea efect se aplică în determinările indirecte (titrări amperometrice).

În continuare se va prezenta principiul metodei polarografice de determinare a constantei de stabilitate a unei combinaţii complexe în cazul simplu al unei reacţii de electrod rapide, reversibile, a cărei cinetică este controlată de difuziunea cationului metalic. Astfel, unda polarografică corespunzătoare reducerii reversibile a unui cation metalic conform reacţiei:



$$M^{n+} + ne^{-} \rightleftarrows M^{0}(Hg) \qquad (1)$$

este descrisă de ecuaţia următoare:

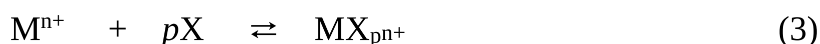
$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{b}{n} log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \qquad (2)$$

b **- factorul Nernst (*2,303 RT/F*)**

i_d **- curentul-limită de difuziune**

$\varepsilon_{1/2}$ **- potenţialul de semiundă**

Se consideră că în prezenţa ligandului X se formează combinaţia complexă MX_{p}^{n+}:



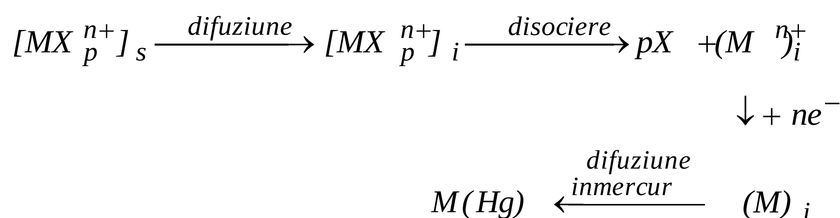
$$M^{n+} + pX \rightleftarrows MX_{p}^{n+} \qquad (3)$$

care este caracterizată prin constanta de formare β_p, definită astfel:

$$\beta_p = \frac{[MX_p^{n+}]}{[M^{n+}][X]^p} \qquad (4)$$

Prin reducerea cationului, conform reacţiei (1), se perturbă echilibrul (3) şi o parte din complexul MX_{p}^{n+} disociază. Pentru simplificare, se presupune că ligandul X este prezent în mare exces (concentraţia totală a acestuia fiind notată prin [X]), astfel încât concentraţia ionului metalic liber este neglijabilă în comparaţie cu cea a complexului. Din acelaşi motiv, concentraţia ligandului X este aceeaşi atât la interfaţa metal - soluţie, cât şi în volumul soluţiei.

Procesul de difuziune implică doar forma complexă a ionului metalic, ceea ce face ca procesul de electrod, în ansamblu, să se poată reprezenta astfel:



$$[MX_p^{n+}]_s \xrightarrow{difuziune} [MX_p^{n+}]_i \xrightarrow{disociere} pX + (M^{n+})_i$$

$$\downarrow + ne^{-}$$

$$M(Hg) \xleftarrow[inmercur]{difuziune} (M)_i$$

Indicii "s" şi "i" indică prezenţa unei specii în volumul soluţiei, respectiv, la interfaţa metal-soluţie. Conform ecuaţiei lui Nernst, concentraţiile la suprafaţa electrodului trebuie să satisfacă următoarea condiţie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} + \frac{b}{n} log \frac{[M^{n+}]_i}{[M]_i} \quad (5)$$

$[M]_i$ reprezintă concentraţia metalului dizolvat în mercur la distanţa $x = 0$. Relaţia (4) este valabilă pentru întreaga soluţie, inclusiv la suprafaţa electrodului, aşa încât se poate exprima concentraţia ionului liber în funcţie de constanta de formare astfel:

$$[M^{n+}]_i = \frac{[MX_p^{n+}]_i}{\beta_p \cdot [X]^p} \quad (6)$$

Relaţia (5) devine astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} - \frac{b}{n} log\, \beta_p - p\frac{b}{n} log[X] + \frac{b}{n} log \frac{[MX_p^{n+}]_i}{[M]_i} \quad (7)$$

ε^o - potenţialul redox standard

Concentraţiile speciilor MX_p^{n+} şi M la suprafaţa electrodului nu pot fi determinate experimental, dar se pot exprima în funcţie de curentul electrolitic şi de concentraţiile din soluţie, luând în considerare faptul că procesul decurge în regim staţionar iar reacţia de electrod este reversibilă. Astfel, curentul electrolitic este determinat de fluxul masic al reactantului (complexul metalic MX_p^{n+}) conform ecuaţiei:

$$i = \aleph([MX_p^{n+}]_s - [MX_p^{n+}]_i) = i_d - \aleph \cdot [MX_p^{n+}]_i \quad (8)$$

$\aleph$ - constanta Ilkovič

$\aleph$ este constanta Ilkovič definită pentru complexul metalic. Rezultă:

$$[MX_p^{n+}]_i = \frac{i_d - i}{\aleph} \quad (9)$$

Totodată, fluxul de metal care difuzează în picătura de mercur este egal în aceste condiţii cu fluxul de complex metalic care difuzează din soluţie şi, ca urmare, curentul electrolitic se poate exprima astfel:

$$i = -\aleph'([M] - [M]_i) \quad (10)$$

unde $\aleph'$ este constanta Ilkovič pentru difuziunea metalului în picătura de mercur. În relaţia de mai sus concentraţia metalului în volumul picăturii de mercur, *[M]*, este nulă. Rezultă:

$$[M]_i = \frac{i}{\aleph'} \qquad (11)$$

Dacă se substituie concentraţiile din relaţia (7) cu expresiile (9) şi (11), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{b}{n} log\, \beta_p - p\frac{b}{n} log[X] + \frac{b}{n} log\frac{\aleph'}{\aleph} + \frac{b}{n} log\frac{i_d - i}{i} \qquad (12)$$

Conform definiţiei, potenţialul de semiundă este potenţialul la care curentul electrolitic este jumătate din valoarea curentului-limită mediu de difuziune ($i = i_d / 2$). Ca urmare, prin anularea ultimului termen în relaţia (12), rezultă potenţialul de semiundă:

$$\varepsilon^c_{1/2} = \varepsilon^o - \frac{b}{n} log\, \beta_p - p\frac{b}{n} log[X] + \frac{b}{n} log\left(\frac{D_M}{D_{MX_p^{n+}}}\right)^{1/2} \qquad (13)$$

D **- coficient de difuziune (în cm^2/s)**

în care D_M este coeficientul de difuziune al metalului în mercur iar $D_{MX_p^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al complexului în soluţie.

Prin analogie, rezultă că potenţialul de semiundă al ionului liber, în absenţa ligandului este:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^o + \frac{b}{n} log\left(\frac{D_M}{D_{M^{n+}}}\right)^{1/2} \qquad (14)$$

în care $D_{M^{n+}}$ este coeficientul de difuziune al ionului metalic liber în soluţie. Considerând că speciile M^{n+} şi MX_p^{n+} au dimensiuni apropiate, se va face aproximaţia egalităţii coeficienţilor lor de difuziune. În aceste condiţii, efectul ligandului asupra reducerii ionului metalic se reflectă în modificarea potenţialului de semiundă al undei polarografice înregistrate în prezenţa ligandului, conform relaţiei (15):

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{c}_{1/2} - \varepsilon_{1/2} = -\frac{b}{n}\log\beta_p - p\frac{b}{n}\log[X] \qquad (15)$$

În Fig. 1 se prezintă spre exemplificare un set de înregistrări polarografice care corespund reducerii unui ion metalic în absenţa (curba 1) şi în prezenţa unui ligand (curbele 2 şi 3) la două concentraţii diferite ale acestuia, c_1 şi c_2.

Relaţia (16) exprimă o corelaţie liniară între $\Delta\varepsilon_{1/2}$ şi log[X] de forma:

$$\Delta\varepsilon_{1/2} = A + B\log[X] \qquad (17)$$

Panta acestei drepte este $-pb/n$, iar ordonata la origine depinde de constanta de formare β_p. Cu ajutorul parametrilor A şi B se calculează raportul de combinare şi constanta de formare cu ajutorul următoarelor relaţii:

$$p = -\frac{Bn}{b} \qquad (18)$$

$$\beta_p = 10^{-An/b} \qquad (19)$$

p **- raportul de combinare metal : ligand**

β_p - constanta de formare

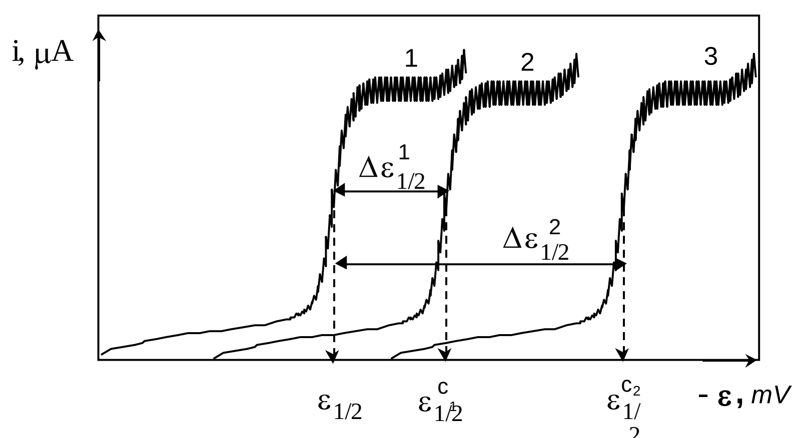


Fig. 1 – Unde polarografice înregistrate la reducerea unui cation metalic în absenţa (1) şi în prezenţa unui ligand (curbele 2 şi 3), având concentraţia c_1 (2) respectiv c_2 (3), $c_2 > c_1$.

Calculul acestor mărimi pe baza relaţiilor de mai sus presupune cunoaşterea coeficientului *n* şi implică măsurarea cu precizie a diferenţei $\Delta\varepsilon_{1/2}$. În acest scop se recomandă determinarea potenţialului de semiundă şi a coeficientului *n* prin **liniarizarea undei polarografice**. Astfel, ecuaţia undei polarografice (2) se transpune la 25°C în forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{59,2}{n} log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \qquad (20)$$

care exprimă o corelaţie liniară între termenul logaritmic şi ε (exprimat în mV):

Forma liniarizată a curbei polarografice

$$log\left(\frac{i_d - i}{i}\right) = -\frac{n}{59,2}\varepsilon_{1/2} + \frac{n}{59,2}\varepsilon \qquad (21)$$

Curba polarografică liniarizată este curba polarografică transpusă în coordonate $log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$ = $f(\varepsilon)$ (Fig. 2). Din parametrii curbei liniarizate se determină mărimile *n* şi $\varepsilon_{1/2}$ caracteristice procesului de electrod respectiv.

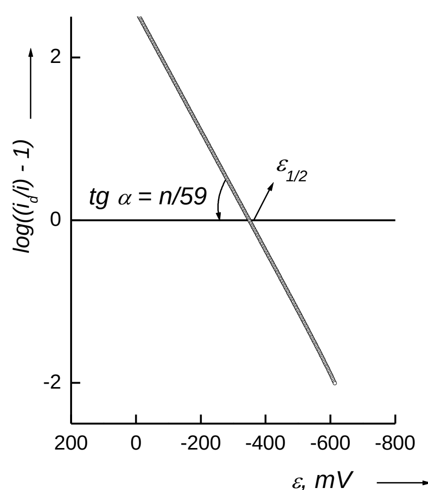


Fig. 2 – Forma liniarizată a curbei polarografice 1 din Fig. 1.

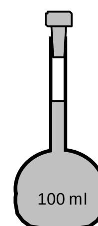
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

Reactivi, sticlărie şi aparatură

- Soluţie de $Pb(NO_3)_2$ 0,020 M;
- Soluţie KNO_3 1 M;
- Soluţie $K_2C_2O_4$ 1 M;
- Soluţie de Triton X-100 1%;
- 5 baloane cotate de 100 ml;
- Pipete gradate (2 ml, 5 ml, 10 ml);
- Polarograf:
- Celulă electrochimică compusă din: electrod de mercur picurător, electrod de referinţă, electrod auxiliar (fir de Pt).

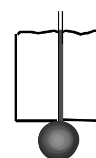
Mod de lucru

Se prepară un set de 5 soluţii în baloane cotate de 100 ml, având compoziţia:



- Soluţia 1: 2,0 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,020 M + 10 ml soluţie KNO_3 1 M + 2 picături soluţie Triton X-100 şi apă distilată până la semn.
- Soluţiile 2 - 5: 2,0 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,020 M + *V* ml soluţie $K_2C_2O_4$ 1 M (unde *V* = 10; 20; 40 şi, respectiv, 80 ml) + 2 picături soluţie Triton X-100 şi apă distilată până la semn.

Înregistrările polarografice se efectuează în domeniul de potenţiale - 0,2 - - 0,95 V. Pentru aceasta se utilizează de fiecare dată o celulă polarografică uscată, în care se introduc circa 10 ml din soluţia respectivă. Îndepărtarea oxigenului dizolvat în soluţie se realizează prin barbotarea probei înainte de înregistrare cu gaz inert (azot, argon) timp de 10 - 15 min. Pe parcursul înregistrării, fluxul de gaz inert este dirijat deasupra soluţiei.



Prelucrarea datelor experimentale

1) *Calculul parametrilor n şi $\varepsilon_{1/2}$ pentru unda de reducere a ionului de Pb(II) liber şi complexat*

- Se măsoară curentul limită de difuziune al fiecărei trepte polarografice (i_d).
- Se măsoară valorile corespunzătoare ale curentului electrolitic (i) la diverse potenţiale din zona ascendentă a treptei polarografice. Se recomandă ca măsurătorile să se facă din 10 în 10 mV, pentru a asigura un număr suficient de puncte.
- Se calculează termenul $log\left(\frac{i_d}{i} - 1\right)$ corespunzător, datele trecându-se pentru fiecare înregistrare într-un tabel realizat după modelul Tabelului 1.

Tabelul 1 - Liniarizarea undei polarografice.

ε, mV	i	$\frac{i_d}{i}$	$log\left(\frac{i_d}{i} - 1\right)$

- Se reprezintă unda polarografică în forma liniarizată $log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$ - ε pentru fiecare treaptă polarografică.
- Se determină parametrii caracteristici: numărul de electroni transferaţi în reacţia de electrod (n) şi potenţialul de semiundă corespunzător pentru undele de reducere a Pb(II) liber ($\varepsilon_{1/2}$), respectiv complexat ($\varepsilon_{1/2}^c$).
- Se calculează mărimea $\Delta\varepsilon_{1/2} = \varepsilon_{1/2}^c - \varepsilon_{1/2}$.
- Datele se centralizează în Tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. sol.	V, ml sol. $K_2C_2O_4$ 1 mol/l	$[C_2O_4^{2-}]$, mol/l	$\log([C_2O_4^{2-}])$	n	$\varepsilon_{1/2}$, mV	$\varepsilon_{1/2}^c$, mV	$\Delta\varepsilon_{1/2}$, mV
1	0						
2	10						
3	20						
4	40						
5	80						

2) *Calculul mărimilor* p *şi* β_p

p

- Se reprezintă grafic $\Delta\varepsilon_{1/2}$ - $\log([C_2O_4^{2-}])$
- Se determină raportul de combinare, p, utilizând relaţia (18).
- Se determină constanta de formare a complexului Pb(II) - oxalat cu ajutorul relaţiei (19).

β_p

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE ŞI A PUNCTULUI IZOELECTRIC AL GLICINEI

SCOPUL LUCRĂRII îl reprezintă determinarea constantelor de aciditate şi a punctului izoelectric al glicinei prin titrarea potenţiometrică a celor două grupări cu funcţiuni acido-bazice din structura glicinei.

Secţiunile lucrării:
1. PRINCIPII TEORETICE
1.1.Ionizarea glicinei în soluţii apoase
1.2.Determinarea constantei de aciditate a grupării carboxil
1.3.Determinarea constantei de aciditate a grupării aminice
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

1. PRINCIPII TEORETICE

1.1. Ionizarea glicinei în soluţii apoase

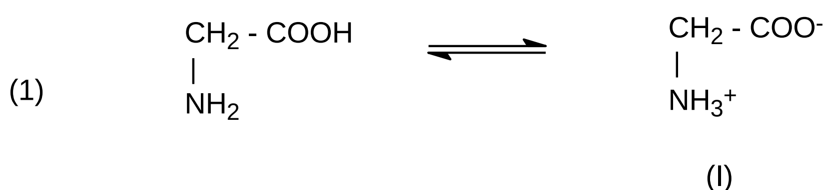
Glicina este un aminoacid monoamino-, monocarboxilic, care conţine două grupări funcţionale ionizabile:

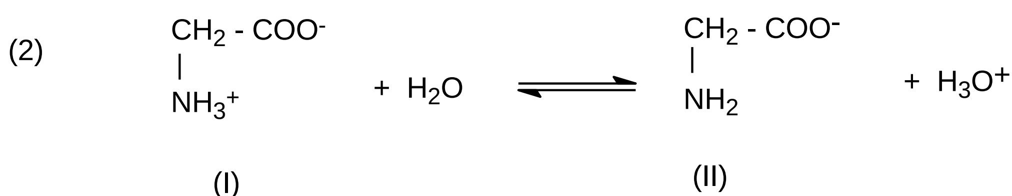
Caracterul amfiprotic al glicinei

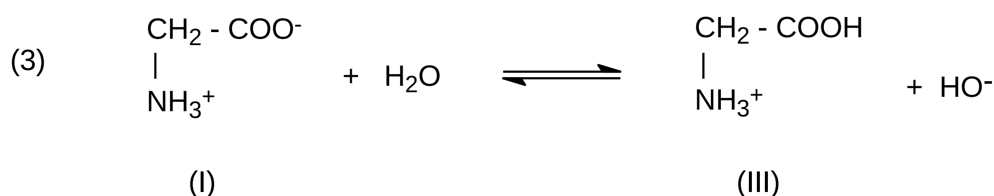
- gruparea amino ($-NH_2$)
- gruparea carboxil ($-COOH$)

Din punct de vedere al proprietăţilor acido-bazice, acest tip de aminoacizi se caracterizează drept compuşi <u>amfiprotici</u>.

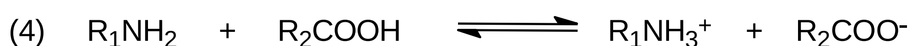
În soluţii apoase ionizarea glicinei se exprimă conform schemei alăturate:







Prima reacţie este o reacţie acido-bazică internă, analogă reacţiei dintre un acid carboxilic şi o amină:



Reacţia (2) este caracterizată prin constanta de aciditate K_{a2}, a cărei expresie este:

(5)
$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

Constanta de aciditate a grupării -NH2

iar reacţia (3) prin constanta de aciditate K_{a1}, având expresia:

Constanta de aciditate a grupării -COOH

(6) $$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][NH_3^+CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COOH]}$$

Conform reacţiilor (1) - (3) rezultă faptul că glicina poate exista în trei forme ionice:

Formele ionice ale glicinei

- Forma I, în care ambele grupări funcţionale sunt ionizate, este forma amfionică, numită şi «zwitterion». Glicina, în forma I, nu migrează în câmp electric.
- Forma II este un anion, care, în câmp electric, migrează spre electrodul cu sarcină pozitivă. Această formă predomină în soluţii apoase şi, ca urmare, soluţia apoasă de glicină are caracter slab acid.
- Forma III este un cation, care, în câmp electric, migrează spre electrodul cu sarcină negativă.

Relaţiile (5) şi (6) se pot transpune în forma:

pH = - log [H₃O⁺] → $pH = -\log [H_3O^+]$

$pK_{a1} = -\log K_{a1}$

$pK_{a2} = -\log K_{a2}$

(7) $$pH = pK_{a2} + \log \frac{[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

(8) $$pH = pK_{a1} + \log \frac{[NH_3^+CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COOH]}$$

Potrivit relaţiei (7) rezultă că, atunci când se îndeplineşte condiţia:

Sistem tampon acido-bazic

$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COO^-]$,

pH-ul soluţiei este:

$\boldsymbol{pH = pK_{a2}}$

Conform relaţiei (8) rezultă că, atunci când se îndeplineşte condiţia:

$[NH_3^+CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$,

pH-ul soluţiei este:

$\boldsymbol{pH = pK_{a1}}$

Atât în primul, cât şi în al doilea caz, amestecul având una din compoziţiile indicate mai sus prezintă proprietăţile

unui sistem tampon acido-bazic, cu capacitate maximă de tamponare la pH = pK_{a1}, respectiv pH = pK_{a2}.

Punctul izoelectric

Punctul izoelectric (*pH_i*) este o constantă caracteristică aminoacizilor şi reprezintă valoarea pH-ului la care concentraţiile celor două forme ionizate ale aminoacidului sunt egale.

Din produsul relaţiilor (5) şi (6) rezultă:

(9a) $$K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2 \cdot \frac{[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COOH]}$$

Punând condiţia de egalitate a concentraţiilor formelor ionizate II şi III:

(9b) $$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

expresia (9a) conduce la ecuaţia care descrie concentraţia ionilor hidroniu din probă la punctul izoelectric:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

pH-ul la punctul izoelectric se realizează prin ecuaţia (10):

(10) $$pH_i = \frac{1}{2}\left(pK_{a1} + pK_{a2}\right)$$

pH_i

1.2. Determinarea constantei de aciditate a grupării carboxil

pK_{a1}

Constanta de aciditate a grupării carboxil se va determina prin titrarea glicinei cu un acid tare.

Se consideră o probă de glicină cu volumul V_o (în ml), măsurat cu exactitate, şi concentraţia exact cunoscută, c_o (în mol/l). Fie V_a (în ml) volumul din soluţia reactivului de titrare (un acid tare, de concentraţie c_a în mol/l), adăugat în proba de glicină la un moment dat. Pe baza principiului combinării substanţelor în cantităţi echivalente, se calculează concentraţia glicinei în formă carboxil ionizată (I) ca fiind:

$$[NH_3^+CH_2COO] = \frac{V_o c_o - nV_a c_a}{V_o + V_a}$$

şi, respectiv, în forma neionizată (III):

$$[NH_3^+CH_2COOH] = \frac{nV_a c_a}{V_o + V_a}$$

n reprezintă raportul de combinare glicină : acid. Dacă acidul utilizat este acidul sulfuric, atunci *n* = 2.

Relaţia (8) devine:

$$pH = pK_{a1} + log\left(\frac{V_o c_o}{nV_a c_a} - 1\right) \qquad (11)$$

care exprimă o corelaţie de tip liniar între pH şi termenul logaritmic. Intersecţia acestei drepte de corelaţie cu axa pH-ului se produce indică valoarea constantei pK_{a1}.

pK_{a2}

1.3. Determinarea constantei de aciditate a grupării aminice

Constanta de aciditatea a grupării aminice se va determina prin titrarea glicinei cu o bază tare de concentraţie c_a, în mol/l.

Se consideră proba de glicină cu volumul V_o (în ml), măsurat cu exactitate, şi concentraţia exact cunoscută, c_o. Dacă se adaugă volumul V_a (în ml) din soluţia de titrant, atunci, pe baza principiului combinării substanţelor în cantităţi echivalente (se consideră raportul de combinare glicină : titrant = 1:1), se calculează concentraţia glicinei în formă amino ionizată (I) ca fiind:

$$[NH_3^+CH_2COO^-] = \frac{V_o c_o - V_a c_a}{V_o + V_a}$$

şi, respectiv, în forma neionizată (II):

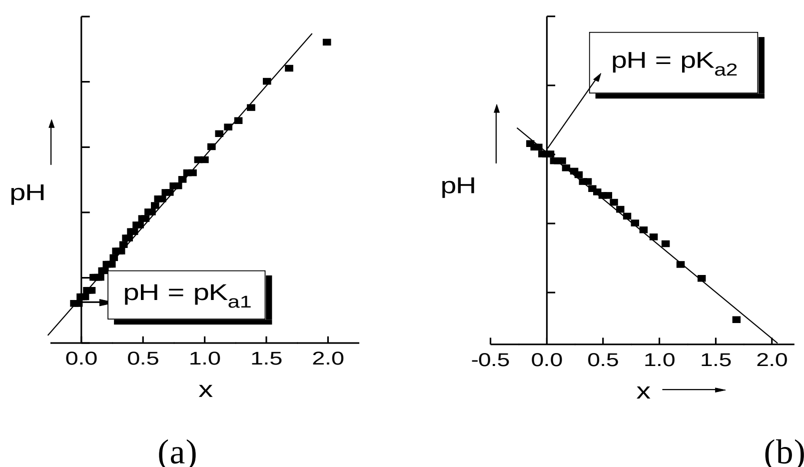
$$[NH_2CH_2COO] = \frac{V_a c_a}{V_o + V_a}$$

Relaţia (7) se rescrie pe baza ecuaţiilor de mai sus, astfel:

(12) $$pH = pK_{a2} - log\left(\frac{V_o c_o}{V_a c_a} - 1\right)$$

care exprimă o corelaţie liniară între pH şi termenul logaritmic. Intersecţia dreptei de corelaţie cu axa pH-ului indică valoarea constantei de aciditate a grupării aminice, pK_{a2}.

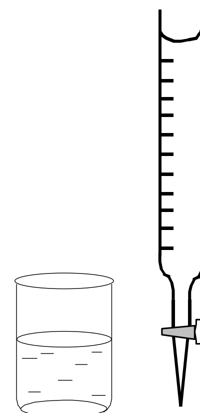
În Figura 1 s-au reprezentat dreptele de corelaţie descrise pentru cele două cazuri pe baza ecuaţiilor (11) şi, respectiv, (12). Se remarcă modul de indicare grafică a constantelor de aciditate ale glicinei. Prin variabila *x* s-a notat termenul logartimic din relaţiile (11), respectiv, (12).



(a) (b)

Fig. 1. Reprezentarea grafică a datelor obţinute la titrarea unei probe de glicină cu H_2SO_4 (a), respectiv NaOH (b).

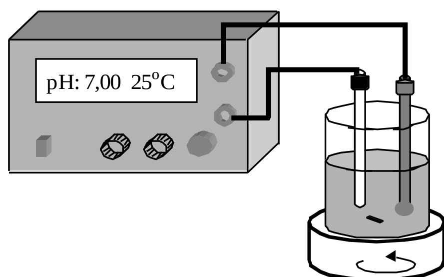
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI



Reactivi şi aparatură

- Soluţie standardizată de H_2SO_4 0,25 M;
- Soluţie standardizată de NaOH 0,5 M;
- Glicină;
- Soluţii etalon de pH (sol. borax 10^{-2} M, pH 4,12; sol. ftalat acid de potasiu 10^{-2} M, pH 9,18);

- Sticlărie: biurete (2 buc.), pahare Berzelius uscate de 50-100 ml (4 buc.), pipete (25 ml - 2 buc.), balon cotat de 100 ml;



- Agitator magnetic;
- Electrod indicator al ionilor hidroniu (electrod cu membrană de sticlă);
- Electrod de referinţă (electrod de Ag | AgCl | KCl);
- pH-metru.

Modul de lucru

a) Etalonarea pH-metrului, se va face conform indicaţiilor din Îndrumar, la lucrarea intitulată *Determinarea potenţiometrică a pH-ului cu electrodul cu membrană de sticlă*.

b) Determinarea constantelor de aciditate ale glicinei.

- Se prepară la balon cotat de 100 ml o soluţie de glicină de concentraţie 0,1 M (masa moleculară 75,07).

Proba 1

Proba 1: Se măsoară cu pipeta o probă de glicină, având volumul măsurat cu exactitate (V_o) cuprins între 20 şi 40 ml, care se trece într-un pahar Berzelius uscat de capacitate 50 ml, formă înaltă.

- Proba 1 se titrează cu soluţia de H_2SO_4 0,25 M până la pH 1,5.

Proba 2

Proba 2: Se măsoară cu pipeta o altă probă din soluţia de glicină, având volumul măsurat cu exactitate (V_o) cuprins între 20 şi 40 ml. Acesta se transferă într-un pahar Berzelius uscat de capacitate 50 ml, formă înaltă.

- Proba 2 se titrează cu soluţia de NaOH 0,5 M până la pH 11.
- În ambele cazuri, adaosurile se fac cu un increment de 0,2 ml iar datele se trec Tabelul 1.

Tabelul 1 - Datele experimentale obţinute la titrarea unor probe de glicină.

Titrant - H_2SO_4			**Titrant - NaOH**		
V_a, ml sol H_2SO_4 0,25 M	pH	$log\left(\frac{V_o c_o}{2V_a c_a} - 1\right)$	V_a, ml sol NaOH 0,5 M	pH	$log\left(\frac{V_o c_o}{V_a c_a} - 1\right)$
0			0		
0.2			0.2		
...			...		

Prelucrarea datelor experimentale

Reprezentarea grafică a datelor

❶ Se reprezintă grafic datele experimentale din Tabelul 1 în după modelul prezentat în Fig. 1.

Determinarea constantelor de ionizare

❷ Pe baza reprezentarilor grafice se determină mărimile pK_{a1}, pK_{a2}

Determinarea pH-ului la punctul izoelectric

❸ Se calculeaza mărimea, pH_i, pe baza relaţiei (10).

DETERMINAREA CONDUCTOMETRICĂ A CONSTANTEI DE IONIZARE A ACIDULUI ACETIC

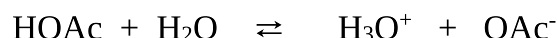
SCOPUL LUCRĂRII îl reprezintă studiul ionizării unui acid slab - acidul acetic - prin determinări conductometrice directe.

Secţiunile lucrării:
1. PRINCIPII TEORETICE
2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI
ANEXA 1 - Metoda celor mai mici pătrate

1. PRINCIPII TEORETICE

Studiul echilibrului de disociere a acidului acetic

Se consideră o soluţie apoasă de acid acetic care, ca urmare a disocierii parţiale a acidului acetic, conţine atât ioni acetat, OAc^-, rezultaţi din disocierea acidului cât şi acid acetic nedisociat, HOAc. Disocierea acidului, exprimată prin reacţia:



$$HOAc + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OAc^-$$

este caracterizată prin constanta de echilibru K_a, numită constantă de aciditate:

K_a
constanta de aciditate

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[OAc^-]}{[HOAc]} \qquad (1)$$

α
gradul de disociere a electrolitului

Conform definiţiei date de Arrhenius, gradul de disociere al unui electrolit aflat în soluţie diluată reprezintă fracţiunea din numărul total de moli de electrolit care a disociat. Concentraţiile speciilor ionice din soluţie se pot exprima funcţie de gradul de disociere, α, şi de concentraţia analitică a acidului acetic, c (în mol/m^3):

$[H_3O^+] = [OAc^-] = \alpha c$ (2)

$[HOAc] = (1-\alpha)c$ (3)

Conductivitatea măsurată pentru o probă de acid acetic se corelează cu concentraţiile speciilor care contribuie la conducţia ionică, anume OAc^- şi H_3O^+, concentraţii exprimate prin intermediul gradului de disociere α:

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \left(\Lambda_{OAc^-} + \Lambda_{H^+}\right) \quad (4)$$

Λ_{OAc^-} **conductivitatea ionică molară a anionului acetat**

Pentru electroliţii foarte slabi disocierea ionică este atât de mică, încât practic se poate considera sistemul ca fiind în condiţii de diluţie infinită, şi deci relaţia (4) devine:

Λ_{H^+} **conductivitatea ionică molară a ionului de hidrogen**

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \Lambda_\infty \quad (5)$$

Corelând această expresie cu relaţia de definire a conductivităţii molare, $\Lambda = \lambda / c$, rezultă:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \quad (6)$$

Λ_c **conductivitatea molară a soluţiei de acid acetic de concentraţie *c***

în care mărimea Λ_c reprezintă conductivitatea molară a soluţiei de electrolit cu concentraţia totală c.

Pe baza expresiilor (2) şi (3) şi cu ajutorul relaţiei (6), constanta de aciditate devine:

$$K_a = \frac{(\Lambda_c / \Lambda_\infty)^2 c}{1 - (\Lambda_c / \Lambda_\infty)} \quad (7)$$

Această expresie are formă asemănătoare relaţiei cunoscute ca **legea diluţiei a lui Ostwald**.

Relaţia (7) se poate rearanja în forma expresiei:

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{c\Lambda_c}{K_a(\Lambda_\infty)^2} + \frac{1}{\Lambda_\infty} \quad (8)$$

care exprimă o corelaţie liniară între termenii $1/\Lambda_c$ şi $c\Lambda_c$.

Parametrii dreptei de corelaţie, privită în forma $y = a + bx$, depind atât de constanta de aciditate, cât şi de conductivitatea molară la diluţie infinită:

$$a = 1/\Lambda_\infty \quad (9a)$$

$$b = 1/(K_a \Lambda_\infty^2) \quad (9b)$$

Ca urmare, constanta de aciditate este dată de expresia:

$$K_a = a^2 / b \qquad (10)$$

Aceasta nu implică cunoaşterea prealabilă a conductivităţii molare la diluţie infinită. Modelul de calcul prezentat mai sus permite calculul constantei de aciditate a acidului acetic cu o precizie de 1%, în limita concentraţiei acidului acetic de cel mult 0,03 mol/l. Existenţa unor interacţii între ioni poate duce la formarea de perechi ionice, ceea ce introduce erori în determinarea gradului de disociere şi implicit a constantei de aciditate.

Pentru aplicarea relaţiei (8) este necesară valoarea conductanţei molare la mai multe concentraţii ale acidului. Parametrii dreptei de corelaţie, anume a şi b se determină fie prin metoda grafică, fie prin metoda celor mai mici pătrate (Anexa 1).

Determinarea conductivităţii

θ
constanta celulei conductometrice (în m)

Cunoscând conductanţa unei soluţii, conductivitatea poate fi calculată pe baza relaţiei dintre conductanţă şi conductivitate.

$$L = \lambda \cdot \theta \qquad (11)$$

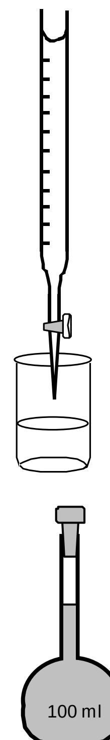
Pentru aceasta este necesar să se cunoască valoarea constantei celulei, θ. În acest scop se măsoară conductanţa L_e a unei soluţii cu conductivitate cunoscută, de exemplu, o soluţie de clorură de potasiu (Tabelul 1). Notând λ_e conductivitatea acesteia, rezultă următoarea relaţie pentru calculul constantei celulei conductometrice:

$$\theta = \frac{L_e}{\lambda_e} \qquad (12)$$

Tabelul 1 - Conductivitatea unor soluţii de KCl (în $S \cdot m^{-1}$).

Temperatura, ºC	KCl 1 M	KCl 0,1 M
15	9,213	1,066
20	9,778	1,116
25	10,16	1,164

2. DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

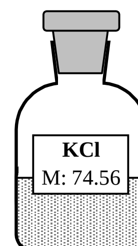


Reactivi şi aparatură

1) Soluţie de hidroxid de sodiu, 0,1 M;
2) Acid acetic glacial (densitate 1,05 g/cm^3, concentraţie aproximativă 17,5 M);
3) Clorură de potasiu, p.a.;
4) Conductometru şi celulă conductometrică;
5) Biuretă de 25 ml;
6) Baloane cotate (250 ml – 3 bucăţi, 100 ml – 4 bucăţi);
7) Pahare Berzelius (100 ml - formă înaltă, 6 bucăţi).
8) Termometru.

Mod de lucru

Etapa 1 - Prepararea soluţiilor



Pentru a determina constanta celulei conductometrice sunt necesare soluţii etalon - soluţii de clorură de potasiu cu concentraţia exact cunoscută:

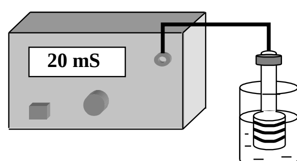
- *Soluţia 1*: Se prepară 250 ml soluţie de clorură de potasiu, 1 M, cântărind la balanţă analitică cantitatea necesară de substanţă solidă. Aceasta se trece cantitativ într-un balon cotat de capacitate 250 ml.
- *Soluţia 2*: Se prepară o soluţie de clorură de potasiu cu concentraţia 0,1 M prin diluarea a 25 ml soluţie KCl 1 M cu apă distilată, într-un balon cotat de 250 ml.

Pentru determinarea constantei de ionizare a acidului acetic se prepară o soluţie stoc de acid acetic din care, prin diluare corespunzătoare, se vor prepara soluţii cu concentraţii mai mici.

- *Soluţia 3*: Se prepară 250 ml soluţie de acid acetic glacial cu concentraţia aproximativă 0,05 M, diluând cu apă

distilată volumul necesar de acid acetic glacial. Se determină concentraţia exactă a acestei soluţii prin titrarea conductometrică a unei probe de 10 ml soluţie de acid acetic cu hidroxid de sodiu 0,1 M. Titrarea se poate efectua şi în varianta clasică, folosind ca indicator fenolftaleină. Volumul probei va fi în acest caz 25 ml.

- *Soluţiile 4 - 7*: Se prepară prin diluarea corespunzătoare a Soluţiei 3, astfel încât să aibă concentraţiile respective 1/5, 1/10, 1/50, 1/100 din concentraţia acesteia. Aceste soluţii vor fi utilizate în determinările conductometrice. Pentru prepararea lor, se măsoară cu biureta volumele necesare de Soluţie 3 şi se diluează în baloane cotate de 100 ml.



Etapa 2 - Determinări conductometrice

O cotă parte din soluţiile de clorură de potasiu (Soluţiile 1 şi 2) şi cele 4 soluţii diluate de acid acetic (Soluţiile 4 - 7) se transvazează în pahare Berzelius uscate de 100 ml (formă înaltă) şi se măsoară conductanţa fiecăreia. Datele referitoare la soluţiile de acid acetic se înscriu într-un tabel de tipul Tabelului 2.

Prelucrarea datelor



- Se calculează valorile constantei celulei, θ_1 şi θ_2, utilizând datele obţinute cu ajutorul Soluţiilor 1 şi 2 şi folosind datele corespunzătoare temperaturii de lucru din Tabelul 1. Constanta celulei se va exprima ca media celor două valori:

$$\bar{\theta} = \frac{(\theta_1 + \theta_2)}{2} \tag{13}$$

- Se calculează datele referitoare la soluţiile de acid acetic: concentraţii exacte, conductivitate, conductivitate molară, gradul de disociere.
- Se calculează parametrii dreptei de corelaţie $1/\Lambda_c$ - $c\Lambda_c$.

- Se calculează constanta de ionizare, folosind relaţia (10). $pK_a = -\log K_a$

Tabelul 2 - Date experimentale şi rezultatele calculelor

Nr.	c (mol/m^3)	L (S)	λ (S/m)	Λ (Sm^2/mol)	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$
1					
2					
3					
4					

ANEXA 1 - METODA CELOR MAI MICI PĂTRATE

Reprezentarea grafică a curbei de etalonare este metoda cea mai simplă şi rapidă de exprimare a corelaţiei dintre semnalul analitic şi concentraţie. Datele necesare pentru a trasa curba de etalonare se obţin cu ajutorul unui set de soluţii etalon. Pentru a determina concentraţia analitului într-o probă necunoscută se apelează la metoda interpolării grafice.

În funcţie de tendinţa generală de evoluţie a datelor experimentale şi de forma curbei, se poate apela şi la metode numerice corespunzătoare de corelare a datelor. Pe baza reprezentării grafice a datelor experimentale şi în scopul prelucrării numerice a datelor, se recomandă eliminarea acelor puncte care se abat grosier de la tendinţa generală de evoluţie a curbei empirice.

Avantajul principal al metodelor numerice este acela că permit îmbunătăţirea remarcabilă a preciziei analizei. Cea mai utilizată metodă numerică pentru stabilirea corelaţiei dintre variabile este **metoda celor mai mici pătrate**. Aplicarea acestei metode necesită alegerea unei funcţii de corelare $y-c$ pe baza principiilor fizico-chimice ale metodei utilizate, sau pe baze pur empirice. Parametrii acesteia (a_1, a_2, ..., a_N) se calculează astfel încât suma pătratelor abaterilor valorilor de semnal determinate experimental (y_i) de la valorile de semnal corespunzătoare funcţiei alese (y) să fie minimă:

$$\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - y\right)^2 = minim \qquad (1)$$

în care N este numărul perechilor de date experimentale de forma (x_i, y_i) obţinute cu ajutorul soluţiilor etalon. Condiţia exprimată de relaţia (1) permite determinarea parametrilor funcţiei de etalonare, punând condiţia ca prima derivată a sumei în raport cu oricare dintre parametrii funcţiei de etalonare să fie nulă. Se obţine astfel un sistem de ecuaţii liniare, soluţiile acestuia fiind parametrii funcţiei de etalonare.

De exemplu, dacă funcţia de etalonare este de tip liniar:

$$y = a + bx \qquad (2)$$

prin aplicarea condiţiei exprimate de relaţia (1) se obţine un sistem de 2 ecuaţii, în care necunoscutele sunt parametrii *a* şi *b*:

$$\begin{cases} Na + b\sum_{i=1}^{N} x_i = \sum_{i=1}^{N} y_i \\ a\sum_{i=1}^{N} x_i + b\sum_{i=1}^{N} x_i^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(x_i y_i\right) \end{cases} \qquad (3)$$

Dacă determinantul sistemului este diferit de zero, atunci soluţiile se calculează pe baza expresiilor:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum (xy)_i}{N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \qquad (4)$$

$$b = \frac{N\sum (xy)_i - \sum x_i \sum y_i}{N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \qquad (5)$$

ÎNTREBĂRI ŞI PROBLEME

1. Cum se determină constanta conductometrică a celulei?
2. Cum influenţează temperatura rezultatele măsurătorilor conductometrice?
3. Definiţi parametrii caracteristici treptei polarografice.
4. Care este diferenţa dintre curentul rezidual şi curentul limită de difuziune?
5. Rezistenţa electrică a unei soluţii saturate de AgCl este de 50 Ω. Rezistenţa apei, măsurată în absenţa AgCl, este de 100 Ω. Constanta celulei, determinată în aceleaşi condiţii este de 50 m. Calculaţi produsul de solubilitate al AgCl. Conductivitatea ionică molară a ionului Ag^+ este $6{,}193.10^{-3}$ S m^2/mol iar a ionului Cl^- este $7{,}150.10^{-3}$ S m^2/mol.
6. Să se determine conductivitatea unei soluţii de KCl 1 M, dacă suprafaţa electrozilor este 1,25 cm^2, distanţa dintre ei este 0,84 cm iar temperatura de lucru este 15^{o}C.
7. Rezistenţa electrică a unei soluţii de acid sulfuric 10 % este 0,342 Ω. Să se afle conductivitatea şi conductivitatea molară a acestei soluţii, dacă suprafaţa electrozilor este de 5,25 cm^2, distanţa dintre ei este 0,65 cm iar densitatea soluţiei 1,07 g/cm^3.
8. Caracteristicile unui electrod de mercur picurător sunt: m = 0,002 g; t_1 = 4 s. Să se calculeze: (a) suprafaţa medie a picăturii de mercur; (b) coeficientul de difuziune al ionului Tl^+ în KCl 1 M, cunoscând că $\bar{i}_d = 4{,}80 \cdot 10^{-6} A$ pentru $c_{Tl^+} = 10^{-6} mol/ml$; (c) curentul de difuziune al ionului In^{3+} pentru $c_{In^{3+}} = 10^{-6}\, mol/ml$, considerând că cei doi ioni au coeficienţi de difuziune egali.
9. Curentul-limită al p-nitrofenolului, la o concentraţie de 10^{-6} mol/ml este 12,8 μA pentru o înălţime a coloanei de mercur de 100 cm şi 6,4 μA pentru o înălţime a coloanei de mercur de 25 cm. Să se demonstreze că în acest caz curentul-limită are caracter difuzional. Să se determine numărul de electroni implicaţi în reacţie, cunoscând că D = 7.10^{-5} cm^2/s şi m = 10^{-3} g/s, t_1 = 4s pentru o înălţime a coloanei de mercur de 100 cm.
10. Curentul-limită de difuziune al Pb (II) într-o probă necunoscută cu volumul de 25 ml este de 4,5 μA. După ce se adaugă 5 ml soluţie 5.10^{-3} mol/l Pb (II), se obţine un curent de 9,7 μA. Care este concentraţia plumbului în soluţia iniţială?

11. Curentul-limită de reducere al ionului Ni^{2+}, măsurat pentru o probă necunoscută cu volumul V = 10 ml, este $\bar{i}_1 = 2,5 \mu A$. În această probă se adaugă 0,1 ml soluţie Ni^{2+} de concentraţie 5.10^{-2} M. Curentul-limită de reducere, măsurat după adaos, este $\bar{i}_2 = 3 \mu A$. Să se calculeze concentraţia ionului nichel în proba necunoscută. Se neglijează variaţia de volum a soluţiei după adaos.

12. Într-o celulă polarografică se introduc succesiv: (1) 5 ml soluţie tampon amoniacal; (2) se adaugă 0,5 ml soluţie 0,01 M $CdCl_2$; (3) la soluţia precedentă se adaugă 0,5 ml soluţie conţinând Cd^{2+} în concentraţie necunoscută. După fiecare adaos de soluţie se înregistrează polarograma, găsindu-se următoarele valori ale curentului-limită mediu, măsurat la - 1,0V: $\bar{i}_1 = 1 \mu A$; $\bar{i}_2 = 18 \mu A$; $\bar{i}_3 = 25 \mu A$. Să se calculeze concentraţia cadmiului în probă. Potenţialul de semiundă pentru Cd^{2+} este - 0,6 V.

13. La 100 ml soluţie, conţinând Na_2SO_4 (concentraţie necunoscut) şi KNO_3 1 M, se adaugă 1 ml soluţie 0,1 M $Pb(NO_3)_2$. Înregistrând polarograma, se găseşte $\bar{i}_{d,1} = 5 \mu A$. După ce se adaugă încă 1 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M, rezultă $\bar{i}_{d,2} = 15 \mu A$.

Care este concentraţia ionului SO_4^{2-} în soluţia iniţială?

Care este rolul azotatului de potasiu? Se va neglija variaţia de volum.

14. Curentul de difuziune al ionului Zn^{2+} înregistrat în 50 ml soluţie tampon acetat (pH = 5) este de 30 μA. Dacă se adaugă 0,5 ml soluţie EDTA 0,1 M, se obţine $\bar{i}_d = 15 \mu A$. Să se calculeze concentraţia iniţială a zincului, ştiind că acesta formează cu EDTA un compus nereductibil, cu raportul de combinare Zn^{2+}/EDTA=1/1. Se va neglija variaţia volumului soluţiei.

15. La o probă de 5 ml conţinând Cu^{2+} se adaugă 20 ml soluţie tampon amoniacal. Înregistrăm polarograma soluţiei obţinute şi măsurăm un curent $\bar{i}_d = 10 \mu A$. Procedând în acelaşi mod cu o soluţie etalon 5.10^{-2} M $CuSO_4$, rezultă $\bar{i}_d = 18 \mu A$. Care este concentraţia Cu^{2+} în probă?

ISBN 973-558-046-2